

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Dpto. de Superficies y Recubrimientos
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Facultad de Ciencias
Dpto. de Física Aplicada
Universidad Autónoma de Madrid



Dopaje y nanoestructuración de láminas delgadas de ZnO mediante *sputtering* magnetrón reactivo

Directores del trabajo:

Dra. Olga Sánchez Garrido
Dr. Ramón Escobar Galindo

Tesis presentada por

MIRIAM YUSTE YUSTE

en la Universidad Autónoma de Madrid
para optar al grado de

DOCTORA EN FÍSICA

Madrid, Junio de 2013

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes e interés del ZnO.....	1
1.2. Objetivos del trabajo.....	5
1.3. Referencias.....	7
 CAPÍTULO 2: SISTEMA DE CRECIMIENTO Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	 11
2.1. Técnica de crecimiento: Pulverización catódica reactiva ó sputtering magnetrón reactivo	11
2.1.1. Sistema experimental de depósito.....	15
2.1.2. Etapas y condiciones del proceso.....	17
2.1.3. Descripción de los sustratos empleados y del método de limpieza.....	18
2.2. Técnicas de caracterización.....	19
2.2.1. Perfilometría de contacto.....	19
2.2.2. Espectroscopías de haces de iones.....	19
2.2.3. Difracción de rayos X.....	23
2.2.4. Caracterización microscópica.....	26
2.2.5. Espectroscopías de rayos X.....	30
2.2.6. Espectroscopía de infrarrojos.....	33
2.2.7. Técnicas de caracterización óptica.....	34
2.2.8. Resistividad eléctrica.....	42
2.3. Referencias.....	43
 CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE ZnO	 47
3.1. Introducción.....	47
3.2. Descripción experimental.....	49
3.3. Preparación y caracterización de láminas delgadas de ZnO: espesor y presión parcial de oxígeno variables.....	50
3.3.1. Optimización de los parámetros de crecimiento.....	50
3.3.2. Análisis composicional.....	51
3.3.3. Caracterización estructural.....	55

3.3.4. Efecto del espesor en la estructura cristalina: presión parcial de oxígeno constante.....	56
3.4. Efecto de la presión parcial de oxígeno en la estructura y la morfología: espesor constante.....	60
3.4.1. Estructura cristalina.....	61
3.4.2. Morfología superficial.....	62
3.4.3. Entorno químico y estructura de enlace.....	65
3.5. Tratamientos térmicos post-depósito.....	67
3.6. Conclusiones.....	71
3.7. Referencias.....	72

CAPÍTULO 4: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE ZnO CON TITANIO INCORPORADO

	77
4.1. Introducción.....	77
4.2. Descripción experimental.....	79
4.3. Crecimiento de películas delgadas de Zn-Ti-O a partir de un blanco compuesto.....	83
4.3.1. Composición química.....	84
4.3.2. Caracterización estructural.....	85
4.4. Depósito de películas delgadas de Zn-Ti-O (~ 200 nm) por co- <i>sputtering</i>	86
4.4.1. Composición química mediante RBS.....	87
4.4.2. Caracterización estructural mediante DRX.....	89
4.4.3. Caracterización morfológica mediante SEM.....	90
4.5. Depósito de películas ultra-finas de Zn-Ti-O (<40 nm) por co- <i>sputtering</i>	92
4.5.1. Composición química: estudio comparativo entre RBS y XANES.....	92
4.5.2. Análisis del entorno químico mediante XPS.....	95
4.5.3. Estudio de la estructura de enlace mediante XANES.....	97
4.5.4. Análisis morfológico superficial mediante TEM.....	101
4.6. Conclusiones.....	103
4.7. Referencias.....	105

CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LÁMINAS DELGADAS DE ZnO Y DE ZnO CON TITANIO INCORPORADO	109
5.1. Introducción.....	109
5.2. Caracterización óptica de películas delgadas de ZnO.....	110
5.2.1. Efecto de la presión parcial de oxígeno.....	110
5.2.2. Efecto del espesor.....	115
5.3. Caracterización óptica de películas delgadas de Zn-Ti-O.....	119
5.3.1. Películas de Zn-Ti-O crecidas a partir de un blanco compuesto.....	121
5.3.2. Películas de Zn-Ti-O crecidas por <i>co-sputtering</i>	122
5.4. Caracterización eléctrica.....	128
5.5. Conclusiones.....	129
5.6. Referencias.....	131
 CAPÍTULO 6: CRECIMIENTO DE ZnO NANOESTRUCTURADO SOBRE LÁMINAS DE ALÚMINA NANOPOROSA	 135
6.1. Introducción.....	135
6.2. Descripción experimental.....	137
6.2.1. Preparación de los sustratos de NAAF.....	137
6.2.2. Depósito de ZnO sobre NAAF.....	140
6.3. Nanoestructuración de láminas delgadas de ZnO.....	141
6.3.1. Estudio previo: viabilidad del proceso para la nanoestructuración.....	141
6.3.2. Efecto del espesor de ZnO para la obtención de nanoestructuras.....	145
6.3.3. Efecto del tamaño de poro en la nanoestructuración del ZnO.....	150
6.4. Caracterización óptica de películas nanoestructuradas de ZnO.....	155
6.4.1. Caracterización óptica de NAAF sin depósito de ZnO.....	155
6.4.2. Caracterización óptica de NAAF con depósito de ZnO.....	158
6.4.3. Estudio comparativo de la respuesta óptica de películas basadas en ZnO	165
6.5. Conclusiones.....	167
6.6. Referencias.....	169
 CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES GENERALES	 173

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Antecedentes e interés del ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo II-VI, que en los últimos años ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas, que hacen que sea un material muy interesante para numerosas aplicaciones tecnológicas [1]. Sus propiedades ópticas y eléctricas han sido ampliamente investigadas, llegando a ser considerado en la actualidad un material con cualidades muy prometedoras para ser utilizado en el campo de la optoelectrónica.

El inicio de la investigación de este compuesto se remonta a 1912, con el comienzo de la era de los semiconductores, después de la invención del transistor [2]. A partir de entonces, sistemáticamente se han producido investigaciones acerca del ZnO como compuesto semiconductor. En 1960, fueron descubiertas sus buenas propiedades piezoeléctricas lo que condujo a la primera aplicación electrónica del ZnO en forma de película delgada en dispositivos de onda acústica superficial, SAW (*Surface Acoustic Wave*) [3]. El renovado interés actual por el ZnO como material opto-electrónico ha sido desencadenado por una serie de trabajos reportados y enfocados en su conductividad tipo *p*, sus propiedades ferromagnéticas, al interés de películas delgadas de óxidos para transistores de efecto campo y sobre todo, en el progreso de la fabricación de materiales nanoestructurados [4].

El interés más fuerte que impulsa la investigación del ZnO como óxido semiconductor es su potencial uso como semiconductor de banda ancha para dispositivos emisores de luz, LED (*light emitting devices*) [5] y electrodos de lámina delgada de óxidos conductores transparentes TCO (*transparent conductive oxides*) [6].

Hoy en día, los TCOs más importantes son In_2O_3 , SnO_2 , y ZnO , los cuales son típicamente dopados, con el interés de aumentar su conductividad manteniendo alta su transmitancia, usando estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn} = \text{ITO}$), flúor ($\text{SnO}_2:\text{F} = \text{FTO}$), y aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al} = \text{AZO}$), respectivamente [7,8]. Su elevada transmitancia se debe a sus altas energías de banda prohibida, por encima de 3.3 eV, resultando en una elevada típicamente superior al 80 % a partir de los 360 nm y para películas delgadas (200-1000 nm). La búsqueda de nuevos materiales TCO se debe principalmente al deseo de reemplazar el In debido a su limitada disponibilidad. Frente a él, el Zn se presenta en la naturaleza 1000 veces más abundante [9]. Para las aplicaciones TCO son necesarios una serie de requerimientos que deben ser satisfechos por el ZnO , para ser considerado una buena alternativa a los compuestos basados en In:

- Elevada transparencia en la región visible e infrarrojo cercano del espectro.
- Posibilidad de preparar películas con alto nivel de dopaje y baja resistividad.
- Posibilidad de preparar películas TCO en áreas extensas ($>1 \text{ m}^2$) por métodos de deposición física en fase vapor, como el *sputtering* magnetrón, o por deposición química en fase vapor (CVD).
- Posibilidad de preparar películas de ZnO sobre sustratos que no soporten elevadas temperaturas.

Estos requerimientos solamente pueden ser alcanzados a través del dominio de las propiedades químicas, estructurales, ópticas y eléctricas del ZnO y por ello este trabajo se ha propuesto el estudio de estas propiedades de una manera sistemática para obtener un control sobre el comportamiento del material.

El ZnO es un compuesto óxido y natural que procede del mineral *zincita*, la cual cristaliza en una estructura hexagonal tipo wurzita [10]. Los átomos de zinc están rodeados por átomos de oxígeno en una configuración tetraédrica y viceversa (figura 1.1). El ZnO crece fácilmente de forma cristalina lo que le diferencia por ejemplo de las películas de ITO, que pueden ser crecidas con estructura amorfa [11]. En contraste con otros semiconductores del grupo $\text{II}^{\text{b}}\text{-VI}$ los cuales pueden presentarse con una estructura cúbica tipo zinc blenda y hexagonal tipo wurzita (como el ZnS) [12] los cristales de ZnO tienen una fuerte preferencia por la estructura wurzita.

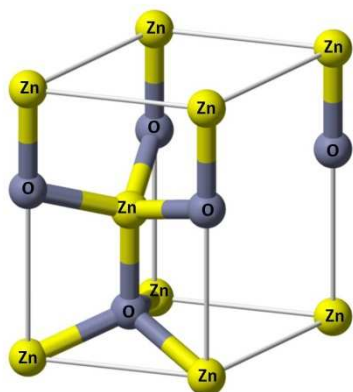


Figura 1.1. Celda unidad de la estructura cristalina del ZnO.

La estructura cúbica puede crecerse bajo condiciones muy concretas mediante un crecimiento epitaxial sobre sustratos cúbicos [13]. Las películas de ZnO exhiben mayoritariamente una orientación de los cristales perpendicular a la superficie del sustrato, en dirección al eje z adoptando esta orientación preferencial cuando se deposita por técnicas de plasma como el *sputtering* [14]. La naturaleza del enlace Zn-O es principalmente covalente con una cierta contribución de carácter iónico. Esto, junto con su estructura electrónica proporciona al material propiedades singulares como amplias energías de banda prohibida, alto control sobre la concentración de portadores y gran flexibilidad de candidatos dopantes manteniendo en niveles razonablemente altos la movilidad de los portadores. Debido al carácter iónico del enlace, el mínimo de la banda de conducción (MBC) en su estructura electrónica está esencialmente formado por los orbitales vacíos $4s$ del Zn^{2+} (u orbitales anti-enlazantes sp^3) mientras que el máximo de la banda de valencia (MBV) está formado por orbitales ocupados $2p$ del O^{2-} (u orbitales enlazantes sp^3) [15]. La energía entre ambas bandas es lo que se conoce como energía de banda prohibida *Eg*, (*energy band gap*), que es de 3.37 eV a temperatura ambiente [16]. Esta energía de banda prohibida es lo que le hace incoloro, transparente y apropiado para aplicaciones opto-electrónicas de longitud de onda corta. Además presenta una energía de enlace excitónica de 60 meV [17] por lo que produce luminiscencia ultravioleta a temperatura ambiente.

El ZnO posee niveles de defectos radiativos intrínsecos y extrínsecos que emiten luz a lo largo del rango UV y visible a temperatura ambiente exhibiendo emisiones violeta, azul, verde, amarilla y roja [16,18].

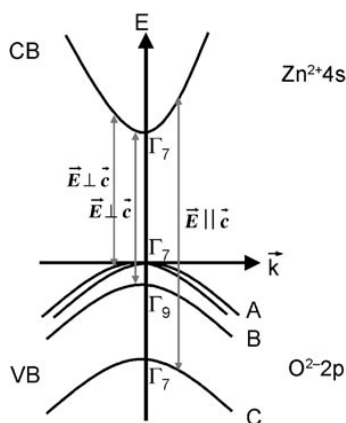


Figura 1.2. Banda de valencia y banda de conducción en el ZnO. Esquema obtenido de referencia [19].

Investigaciones recientes sobre el origen de los centros de emisión en el visible han sugerido que estas emisiones de color dependen fuertemente de las condiciones de crecimiento y del método usado para ello [18]. Esta propiedad de emisión multicolor añade otra potencial aplicación para el ZnO como diodo de emisión de luz blanca (LEDs).

Una manera de mejorar y/o manipular las propiedades intrínsecas del ZnO para satisfacer las necesidades de diversas aplicaciones es mediante su dopaje. De esta forma las propiedades ópticas y eléctricas del material pueden modificarse mediante la utilización de diversos elementos metálicos que ya han sido ampliamente estudiados con este fin. La mayoría de trabajos previos sobre películas de ZnO dopado focalizan sus investigaciones en el dopaje con elementos del grupo III y en particular, los cationes trivalentes de los elementos Al, Ga e In han sido extensamente usados para mejorar la conductividad tipo n de las películas de ZnO [20–24].

Sin embargo, los metales de transición 3d han suscitado especial atención recientemente por su capacidad de proporcionar singulares propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas aunque no existen muchos trabajos enfocados al dopaje con estos elementos [25–28]. Estos cationes cuadrivalentes pueden proporcionar dos electrones libres por cada átomo para mejorar la conductividad, y en particular el Ti^{4+} por su radio atómico (75 pm) inferior al del Zn^{2+} (88 pm) puede incorporarse intersticialmente y actuar como un dador de electrones en películas de ZnO [29–33]. Adicionalmente, el Ti, al igual que el Zn se presenta en gran abundancia en la naturaleza, por lo que ésta es una ventaja adicional frente a los compuestos basados en In para aplicaciones como óxidos conductores transparentes.

La combinación de los óxidos independientes ZnO y TiO₂ formando un compuesto mixto presenta una gran viabilidad para ser usado en otras aplicaciones como sensores de gases [34,35], recubrimientos antirreflejantes en células solares [36,37] y materiales auto-limpiables [38]. Sin embargo, no existe en la literatura una amplia gama de estudios enfocados a la explotación de sus propiedades como óxido mixto como sí ocurre con ellos por separado. En particular, hay una falta de conocimiento sobre el mecanismo preciso de incorporación del Ti en la red del ZnO y las posibles estructuras de enlace así formadas.

Adicionalmente al dopaje, se ha desarrollado la nanoestructuración del ZnO como otra vía para la modificación de las propiedades de películas delgadas de ZnO. El ZnO en forma nanoestructurada ha recibido especial atención ya que mediante la obtención de estructuras de tamaño reducido y controlado pueden obtenerse propiedades químicas, mecánicas, ópticas, y eléctricas adicionales a las provenientes del ZnO en lámina delgada [39,40], que son el resultado de efectos de confinamiento cuántico. Mediante el control del proceso de crecimiento puede ser controlado tanto el tamaño de la nanoestructura como su orientación, morfología superficial, y relación de aspecto [41] y, de esta manera suplir al material de determinadas propiedades existiendo así una amplia familia de nanoestructuras de ZnO con diferentes aplicaciones potenciales. El ZnO es probablemente el material que posee la familia más rica de nanoestructuras. Así, la presencia de efectos de confinamiento modifica drásticamente las propiedades eléctricas del material [42] y además, al aumentar la superficie específica de la capas se consigue optimizar el rendimiento de diferentes dispositivos empleados en catálisis [43], en sensores de gases [44] o en células fotovoltaicas de nueva generación [45,46]

1.2. Objetivos del trabajo

El objetivo de esta memoria consiste, en primer lugar, en la síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnO mediante la técnica de *sputtering* magnetrón reactivo para conseguir sistematizar el proceso de crecimiento y obtener recubrimientos de composiciones y estructuras controladas. Posteriormente se describen dos formas de funcionalizar estas películas delgadas mediante la misma técnica de depósito a través de la incorporación de titanio en su estructura y de la nanoestructuración.

Para ello, en primer lugar se ha llevado a cabo un profundo análisis composicional, morfológico y microestructural de películas delgadas de ZnO con diferentes niveles de incorporación de titanio en su estructura. Estos recubrimientos así obtenidos se han caracterizado ópticamente para lograr establecer una correlación entre la estructura de las películas y su respuesta óptica. En segundo lugar se propone y describe una ruta para la nanoestructuración de películas de ZnO crecidas por esta técnica mediante la utilización de sustratos de alúmina nanoporosa. Se ha elaborado una descripción detallada de la caracterización realizada haciendo más énfasis en este caso en la preparación y optimización de las estructuras obtenidas. En un apartado final se presenta de forma resumida unos resultados que pretenden englobar y comparar las propiedades ópticas de los recubrimientos basados en ZnO elaborados a lo largo de toda esta tesis. Al margen de la aplicación práctica de este tipo de capas, se pretende sobre todo profundizar en un estudio fundamental de todas las propiedades descritas para proporcionar así el conocimiento necesario para obtener en cada caso el tipo de capa con sus características deseadas.

Esta tesis se divide en dos partes fundamentales. La primera parte consta de este capítulo 1 con la introducción y los objetivos generales propuestos y del capítulo 2 en el que se describen los fundamentos de las técnicas de preparación y caracterización de las muestras estudiadas en este trabajo. Los objetivos generales de la tesis se van desglosando y resolviendo a lo largo de los 4 capítulos experimentales que la componen, desde el capítulo 3 al 6, que se resumen a continuación junto con una breve descripción de los objetivos concretos propuestos en cada uno.

Capítulo 3: En este capítulo se describe de manera sistemática el proceso para crecer, mediante *sputtering* magnetrón reactivo, películas delgadas de ZnO con un estequiometría controlada. El objetivo fundamental es poder establecer una correlación entre los parámetros del crecimiento, composición química de las capas y su calidad cristalina.

Capítulo 4: En esta sección se detallan dos procedimientos experimentales para la obtención de películas de ZnO con Ti incorporado: *sputtering* magnetrón reactivo a partir de un blanco compuesto de Zn y Ti y a partir de dos blancos independientes de estos materiales (*co-sputtering*). Las muestras crecidas de esta forma son analizadas para alcanzar dos objetivos: en primer lugar describir las propiedades estructurales y eléctricas y compararlas con las provenientes del ZnO inicial y, en segundo lugar, explicar las

propiedades observadas a través del análisis del mecanismo a nivel micro-estructural de formación de enlaces entre los elementos que componen las películas.

Capítulo 5: Tras finalizar la caracterización estructural en profundidad y obtener el control sobre la composición de las capas de ZnO y ZnO con Ti incorporado, en este capítulo se lleva a cabo un análisis de las propiedades ópticas (transmitancia, energía de banda prohibida y fotoluminiscencia) de las muestras. De manera independiente, para cada material, se analiza, explica y correlaciona su comportamiento óptico con sus características estructurales con el objetivo de, a través de los parámetros del proceso, tener un control de la estructura y, consecuentemente, de la óptica del material.

Capítulo 6: En este capítulo se propone la combinación de la técnica de *sputtering* magnetrón reactivo como forma de depósito y la oxidación anódica como forma de obtención de sustratos de alúmina nanoporosa para la obtención de ZnO nanoestructurado. Después de valorar la viabilidad del proceso propuesto se realiza una caracterización química y morfológica de los recubrimientos obtenidos. Finalmente se hace un análisis de las propiedades ópticas para obtener información acerca del efecto de la nanoestructuración del ZnO.

Al final de la tesis, en el capítulo 7, se presentan unas conclusiones generales de todo el trabajo.

1.3. Referencias

- [1] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, *Materials Today* 7 (2004) 34–40.
- [2] J. Bardeen, W.H. Brattain, *Physical Review* 74 (1948) 230.
- [3] F.S. Hickernell, *Proceedings of the IEEE* 64 (1976) 631.
- [4] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Oxford, 2006.
- [5] Y.-S. Choi, J.-W. Kang, D.-K. Hwang, S.-J. Park, *IEEE Transactions on Electron Devices* 57 (2010) 26–41.
- [6] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science* 300 (2003) 1269–72.
- [7] D.S. Ginley, C. Bright, *MRS Bulletin* 25 (2000) 15.

- [8] T. Minami, *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005) S35–S44.
- [9] K. Ellmer, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001) 3097.
- [10] A. Ashrafi, C. Jagadish, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 071101.
- [11] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, *Journal of Physics. Condensed Matter* 2 (1990) 6207.
- [12] C. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, A.B. Ab, A. Ab, *Physical Review B* 46 (1992) 10086.
- [13] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 2595.
- [14] K. Ellmer, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000) R17.
- [15] T. Kamiya, M. Kawasaki, *MRS Bulletin* 33 (2008) 1061–1066.
- [16] W. Hirshwald, P. Bonasewicz, L. Ernst, M. Grade, D. Hofmann, S. Krebs, R. Littbarski, G. Neumann, M. Grunze, D. Kolb, H.J. Schulz, *Current Topics in Materials Science*, Amsterdam, 1981.
- [17] D. Look, D. Reynolds, J. Szelove, R. Jones, C. Litton, G. Cantwe, *Solid State Communications* 105 (1998) 399–401.
- [18] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 013502.
- [19] C. Klingshirn, *Physica Status Solidi (B)* 244 (2007) 3027–3073.
- [20] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, a. Tintinelli, G. Giunta, *Sensors and Actuators B: Chemical* 25 (1995) 588–590.
- [21] H.C. Park, D. Byun, B. Angadi, D. Hee Park, W.K. Choi, J.W. Choi, Y.S. Jung, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 073114.
- [22] C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1529–1598.
- [23] S. Cornelius, M. Vinnichenko, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch, W. Moßler, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 042103.
- [24] A. Anders, S.H.N. Lim, K.M. Yu, J. Andersson, J. Rosén, M. McFarland, J. Brown, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3313–3319.
- [25] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Applied Physics Letters* 79 (2001) 988.
- [26] C.-H. Chien, S.H. Chiou, G.Y. Guo, Y.-D. Yao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 282 (2004) 275–278.
- [27] J. Neal, a. Behan, R. Ibrahim, H. Blythe, M. Ziese, a. Fox, G. Gehring, *Physical Review Letters* 96 (2006) 197208.

- [28] M. Park, B. Min, *Physical Review B* 68 (2003) 224436.
- [29] Z.-L. Tseng, P.-C. Kao, C.-S. Yang, Y.-D. Juang, Y.-M. Kuo, S.-Y. Chu, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) J133.
- [30] Y.-M. Lu, C.-M. Chang, S.-I. Tsai, T.-S. Wey, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 56–60.
- [31] H.-P. Chang, F.-H. Wang, J.-C. Chao, C.-C. Huang, H.-W. Liu, *Current Applied Physics* 11 (2011) S185–S190.
- [32] F.H. Wang, H.P. Chang, J.C. Chao, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5178–5182.
- [33] J.-L. Chung, J.-C. Chen, C.-J. Tseng, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 535–539.
- [34] V. Bahadur, S.V. Garimella, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 5389.
- [35] Y. Gui, S. Li, J. Xu, C. Li, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1120–1125.
- [36] F. Grasset, G. Starukh, L. Spanhel, S. Ababou-Girard, D.-S. Su, a. Klein, *Advanced Materials* 17 (2005) 294–297.
- [37] M.R. Vaezi, *Journal of Materials Processing Technology* 205 (2008) 332–337.
- [38] A. Dodd, A. McKinley, T. Tsuzuki, M. Saunders, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) L17–L21.
- [39] Y. Kumar, J.E. Garcia, F. Singh, S.F. Olive-Méndez, V.V. Sivakumar, D. Kanjilal, V. Agarwal, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2283–2288.
- [40] M. Willander, L.L. Yang, a. Wadeasa, S.U. Ali, M.H. Asif, Q.X. Zhao, O. Nur, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 1006.
- [41] Z.L. Wang, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004) R829–R858.
- [42] R. Wang, G. Xu, P. Jin, *Physical Review B* 69 (2004) 113303.
- [43] Y. Yamaguchi, M. Yamazaki, S. Yoshihara, T. Shirakashi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 442 (1998) 1–3.
- [44] E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, G. Sberveglieri, *Applied Physics A* 88 (2007) 45–48.
- [45] J.-S. Cho, S. Baek, J.C. Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1852–1858.
- [46] L. Zhao, Y.H. Zuo, C.L. Zhou, H.L. Li, H.W. Diao, W.J. Wang, *Solar Energy* 84 (2010) 110–115.

CAPÍTULO 2

Sistema de crecimiento y técnicas de caracterización

En este capítulo se describen los equipos, materiales y métodos empleados en la síntesis (sección 2.1) y caracterización (2.2) de las capas basadas en óxido de zinc ZnO que son objeto del presente trabajo. Todos los experimentos de síntesis se realizaron en un sistema de pulverización catódica tipo magnetrón en presencia de oxígeno (O) como gas reactivo (*reactive magnetron sputtering*). Las capas crecidas se caracterizaron química, estructural, morfológica, óptica y eléctricamente mediante diferentes técnicas experimentales cuyos fundamentos y características se describen a continuación.

2.1. Técnica de crecimiento: Pulverización catódica reactiva ó *sputtering* magnetrón reactivo

Existen una gran variedad de técnicas utilizadas para el crecimiento de películas delgadas de ZnO incluyendo técnicas de deposición química en fase vapor (CVD *Chemical Vapor Deposition*) [1], sol-gel [2], spray pirólisis [3], epitaxia de haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) [4], deposición por laser pulsado (PLD, *Pulse Laser Deposition*) [5] y deposición por arco catódico [6] además de la técnica de *sputtering* magnetrón empleada en este trabajo [7]. El motivo de la elección de esta técnica se debe a la combinación de ventajas que proporciona frente al resto de otras técnicas entre las que destacan las altas velocidades de crecimiento, su escalado a procesos industriales y en particular la posibilidad de crecer a temperatura ambiente capas de buena calidad, permitiendo el uso de sustratos que no soportan altas temperaturas como los polímeros y el vidrio [8,9]. Existen numerosos trabajos enfocados en la síntesis y las propiedades de las láminas delgadas de ZnO crecidas por *sputtering*

magnetron [7,10–12], pero los estudios que presentan no son tan sistemáticos ni rigurosos como el que se pretende elaborar a lo largo de esta tesis. En la gran mayoría de los trabajos que aparecen en la literatura, la síntesis se realiza usando blancos cerámicos de ZnO ó blancos de ZnO dopados con metal (ZnO:M) en sistemas de *sputtering* magnetron tipo RF (radio frecuencia). De esta forma se obtienen capas de ZnO con un alto grado de cristalinidad, una estequiometría fija y una buena orientación perpendicular al sustrato [13,14]. Sin embargo, en este trabajo se ha utilizado la técnica de *sputtering* magnetron reactivo tipo DC (corriente continua) partiendo de un blanco metálico de Zn, que permite crecer películas de ZnO con estequiometría variable y mayores ritmos de deposición, que añade la posibilidad de dopar el material con otro blanco de *sputtering* y que además resulta más barato teniendo en cuenta bajo el coste de los blancos de Zn comparado con los de ZnO, ó ZnO:M, anteriormente mencionados.

Esencialmente la técnica de *sputtering* ó pulverización catódica se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma generado en el interior de un sistema de vacío [15–17]. El gas de la descarga suele ser un gas inerte de masa elevada, con objeto de aumentar la transferencia del momento cinético a los átomos del blanco. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento cinético) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase vapor pudiéndose condensar y formar una capa delgada sobre cualquier superficie situada en el interior de la cámara de reacción. En el caso que exista un gas reactivo (i.e. oxígeno en este trabajo) en la atmósfera de la cámara se formará una capa delgada de óxido del metal bombardeado (figura 2.1). El bombardeo de los iones produce, no sólo el efecto de *sputtering* o pulverización del blanco, sino además la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Una vez en el plasma, estos electrones tienen energía suficiente para producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas, compensado así la pérdida de carga producida por colisiones de las especies cargadas en las paredes de la cámara de vacío y en los electrodos. Se dice entonces que la descarga es ‘*auto-mantenida*’. Parte de la energía proporcionada por los iones incidentes al colisionar se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo [18].

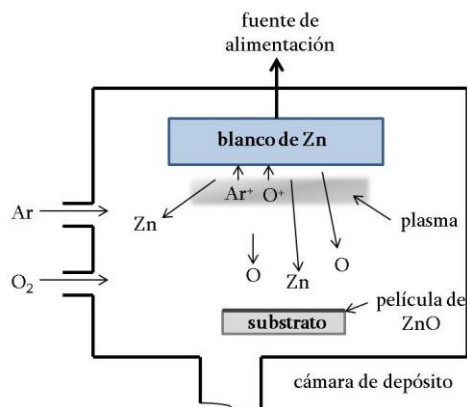


Figura 2.1. Esquema del proceso de depósito de películas de ZnO por sputtering DC de un blanco de Zn en una atmósfera de Ar/O₂.

Existen diversas configuraciones experimentales para el crecimiento de capas mediante *sputtering* de materiales y en este trabajo se ha utilizado la configuración de *sputtering* magnetrón planar tipo DC. En esta configuración, mostrada esquemáticamente en la figura 2.2, el cátodo está formado por un disco circular apoyado sobre una placa mediante unos soportes aislantes. Por debajo de la placa están situados una serie de imanes, dispuestos de forma que las líneas de campo magnético corran paralelas a la superficie del cátodo desde la periferia, cerrándose sobre el centro. El ánodo está formado por la propia carcasa del conjunto, rodeando la parte superior del cátodo, y conectado al potencial de tierra.

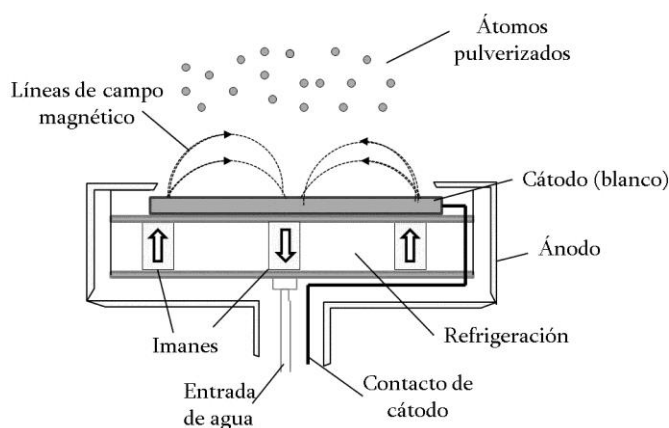


Figura 2.2. Esquema de la configuración de un dispositivo de sputtering magnetrón planar obtenida de la referencia [19] y adaptada para la descripción dada.

El conjunto es un accesorio adaptable a un puerto de la campana de vacío, de forma que la conexión del cátodo y la refrigeración puede hacerse directamente desde el exterior,

sin necesidad de pasa-muros de vacío. Las partículas cargadas del plasma generado por la descarga eléctrica DC entre el cátodo y el ánodo, se ven afectadas por el campo magnético creado por los imanes, que es relativamente débil (unos cientos de gauss), afectando más a los electrones que a los iones de la descarga, de tal forma que los electrones secundarios emitidos por el cátodo describen trayectorias helicoidales alrededor de las líneas del campo magnético, aumentando la densidad del plasma en las proximidades de la superficie del cátodo y confinando el plasma en esta región. Como consecuencia se produce un aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de deposición.

El proceso de *sputtering* magnetrón puede ser reactivo o no reactivo dependiendo de si existe o no reacción química entre los átomos arrancados del blanco y los gases del plasma. En este trabajo el modo de depósito ha sido reactivo utilizando como gases del proceso argón, Ar (gas inerte) y O₂ (gas reactivo). En este caso la presencia de O ionizado provoca la oxidación del material depositado sobre el sustrato obteniendo así la deposición de capas cuya composición y propiedades dependen de la concentración de gas reactivo en la cámara durante el proceso. Además del gas reactivo, la presencia de Ar inerte es necesaria debido su gran efectividad en el proceso de *sputtering*.

Cuando se crecen capas de óxidos metálicos suele hacerse un tratamiento al blanco previo al depósito de la capa sobre el sustrato. Este tratamiento es conocido como envenenamiento (*poisoning*) y consiste en permitir la formación de una capa de óxido sobre la superficie del blanco introduciendo una mezcla de Ar y O₂ durante un periodo de tiempo durante el que la descarga (potencia, voltaje y corriente) se estabiliza (generalmente unos 10 minutos). Este proceso se representa esquemáticamente en la figura 2.3 a través de la curva de histéresis típica de un proceso de *sputtering* reactivo.

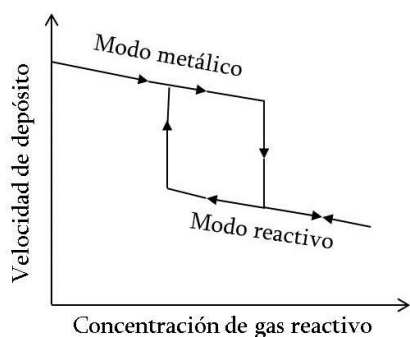


Figura 2.3. Curva de histéresis típica de un proceso de *sputtering* reactivo.

Cuando la cantidad de gas reactivo es baja, la velocidad de depósito es similar a la del metal y sobre el sustrato se deposita un compuesto, no estequiométrico, (deficiente en O). Este método de deposición es denominado modo metálico. Al aumentar la proporción de gas reactivo se alcanza un punto en el que la velocidad de depósito cae bruscamente. Este punto de caída marca el inicio del modo reactivo. En este modo la superficie del blanco se cubre de óxido de metal y la velocidad de deposición cae bruscamente debido fundamentalmente a que el rendimiento de sputtering del material compuesto en la superficie del blanco es mucho menor que el del metal puro. Si se sigue aumentando la concentración de gas reactivo lo que produce es una mayor formación de dieléctrico sobre el cátodo disminuyendo progresivamente el ritmo de deposición. El envenenamiento del cátodo previo al depósito, nos asegura que el régimen de *sputtering* pasa de estar en modo metálico a modo reactivo garantizándose así que la estequiometría del depósito es uniforme durante todo el tiempo de depósito.

2.1.1. Sistema experimental de depósito

El equipo utilizado consta básicamente de tres partes: la cámara de deposición, el sistema de vacío y el sistema de inyección de gases. Se explican a continuación de manera resumida cada una de las partes y componentes de los mismos, que se muestran en la figura 2.4.



Figura 2.4. Equipo completo de deposición mediante de sputtering magnetrón reactivo utilizado en este trabajo.

La cámara de deposición está formada por una campana de vacío cilíndrica de acero inoxidable que permite incorporar hasta tres sistemas de *sputtering*, aunque en este

trabajo se han utilizado un máximo de dos (figura 2.5-a)). La cámara contiene un sistema de refrigeración interior para evitar que el bombardeo continuo durante el depósito provoque un excesivo calentamiento de las paredes del equipo y, por consiguiente, una desorción de las partículas (vapor de agua, impurezas, etc.) que podrían incorporarse en las capas. El porta-muestras está acoplado a la puerta del sistema donde está situado un pasa-muros rotatorio que se encuentra conectado a un motor externo. Este motor permite girar el porta-muestras para la exposición selectiva del sustrato frente a cada uno de los cátodos.

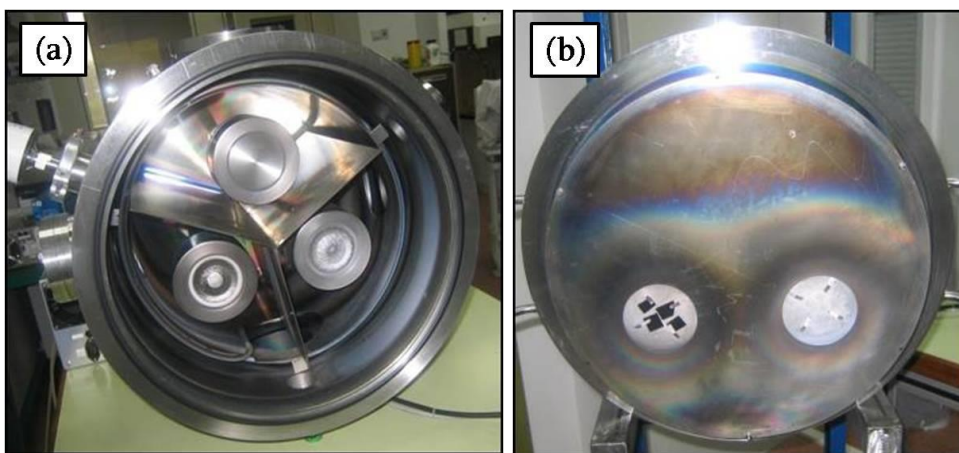


Figura 2.5. Imagen del interior de la cámara de depósito (a) y del porta-muestras con el obturador (b).

Los cátodos de *sputtering* son cátodos circulares de 3" de diámetro, de tipo magnetrón planar y con campo magnético balanceado (modelo ION'X3 9000 de la empresa Thin Film Consulting), refrigerados por agua a través de un circuito cerrado. Las fuentes de alimentación utilizadas son de corriente continua: Advance Energy MDX IK y Hüttinger PFG 1500 DC, que permiten suministrar hasta 1.5 kW de potencia. En el trabajo descrito en esta memoria se han crecido películas de ZnO (utilizando una fuente para alimentar a un blanco de Zn) y películas de ZnO con distinto contenido de titanio (Ti) incorporado, empleando dos procedimientos diferentes: con un solo cátodo con un blanco mixto de Zn/Ti y mediante dos fuentes operando simultáneamente sobre blancos independientes de Zn y Ti (modo *co-sputtering*). Los sustratos se sitúan frente a los cátodos de *sputtering*, sobre el porta-muestras, delante del que se coloca un obturador que consiste en un disco de acero inoxidable con ventanas circulares del mismo diámetro que los cátodos de *sputtering* (figura 2.5-b)). De esta forma, mediante la

rotación del porta-muestras es posible enfrentar u ocultar los substratos a los cátodos de *sputtering* durante el depósito. El giro del porta-muestras se realiza a través de un motor controlado por una unidad electrónica (equipo generador de trayectorias) de la empresa Microtest.

El sistema de vacío está formado por un equipo de bombeo que consta de una bomba rotatoria (Pfeiffer Vacuum, modelo DUO 10), en serie con una bomba turbomolecular (Pfeiffer Vacuum, modelo TMU 26). La bomba rotatoria evacua la cámara hasta una presión de 10^{-2} mbar, momento en el cual entra en funcionamiento la bomba turbomolecular, que permite alcanzar una presión base inferior a 10^{-6} mbar. La medida de la presión se ha llevado a cabo con un medidor Balzers IMR 260, formado por un manómetro Pirani para medir presiones de 10^{-2} mbar y de un manómetro de cátodo caliente para poder medir presiones de hasta 10^{-6} mbar.

Los gases utilizados han sido Ar, con una pureza de 99.999%, y O₂, con pureza de 99.992%. El flujo de gases al interior de la cámara se ha regulado mediante controladores de flujo másico siendo el límite superior 100 sccm para el de Ar y 25 sccm para el de O₂ (sccm = *standard cubic centimeter per minute*).

2.1.2. Etapas y condiciones del proceso

El proceso para el depósito de los recubrimientos analizados en esta memoria ha seguido las siguientes etapas:

- 1) Vacío previo (10^{-6} mbar)
- 2) Pre-*sputtering* del/los blancos utilizados (Zn o Ti)
- 3) Envenenamiento del/ los blancos utilizados
- 4) Depósito de la capa

Antes de comenzar el depósito se mantiene la cámara de depósito con las bombas de vacío en funcionamiento y la refrigeración interna activada hasta que se alcanza una presión base en torno a 10^{-6} mbar. Una vez alcanzada la presión base adecuada se procede a realizar un proceso de limpieza (pre-*sputtering*), generando un plasma únicamente con Ar para bombardear la superficie del blanco y eliminar posibles impurezas que se hayan podido incorporar durante la apertura de la campana de vacío. Dicho proceso se realiza introduciendo 30 sccm de Ar, utilizando una potencia de 100 W y manteniendo la descarga durante 10 minutos. Durante esta etapa, la muestra se

sitúa tras el obturador para no depositar material sobre ella. Finalizado el proceso de *pre-sputtering* se procede al envenenamiento del blanco con el objetivo de asegurar que las condiciones de trabajo están bajo un régimen de *sputtering* reactivo. Para ello se introducen Ar y O₂ ajustando los flujos en la proporción en la que se utilizaran en el depósito, manteniendo el flujo total en 30 sccm, durante 10-15 minutos, hasta que las condiciones de la descarga (voltaje y corriente) se mantengan estables. En estas condiciones la presión de trabajo se sitúa en torno a 10⁻³ mbar. Ajustados los flujos de los gases del proceso, se crece la película delgada de ZnO sobre el sustrato que se enfrenta al cátodo y se mantiene en esa posición durante el tiempo necesario para obtener el espesor deseado. El tiempo de depósito se determina en una la calibración previa del ritmo de deposición del sistema, utilizando idénticos parámetros experimentales.

2.1.3. Descripción de los sustratos empleados y del método de limpieza

Los sustratos usados en el depósito de las capas descritas en esta tesis han sido:

- Obleas de silicio monocristalino (100), de tipo-n dopado con fósforo, pulidas por ambas caras y con una resistividad > 6000 Ω cm. Se ha elegido este sustrato por su baja rugosidad superficial (≈ 4 nm) para realizar la caracterización estructural de las películas de ZnO y ZnO con Ti incorporado descritas en esta memoria.
- Vidrio tipo Corning de 2 mm de espesor. Este sustrato ha sido utilizado para crecer las muestras que han sido posteriormente caracterizadas ópticamente mediante espectroscopia UV-VIS por su alta transparencia en el rango de longitudes de onda estudiado(> 91 % entre 400-2000 nm)
- Películas de alúmina nanoporosa. Estos sustratos han sido empleados para el crecimiento de ZnO nanoestructurado. Su preparación se describe en detalle en el capítulo 6 de esta tesis.

Tanto los sustratos de silicio como los de vidrio han sido sometidos a un proceso de limpieza antes de ser introducidos en el sistema de depósito, con el fin de eliminar posibles partículas o restos de grasa en su superficie. El método de limpieza utilizado ha consistido en la inmersión de los sustratos en baños ultrasónicos sucesivos de tricloroetileno, acetona, etanol y agua destilada de 10 min de duración cada uno. Después de esta secuencia se procede al secado de los sustratos y su introducción a la cámara de vacío.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Perfilometría de contacto

La medida de los espesores de las muestras crecidas en lámina delgada sobre sustratos de silicio y vidrio se realizó mediante la técnica de perfilometría de contacto. Esta técnica se basa en el registro del desplazamiento vertical que experimenta un estilite al realizar un barrido lineal sobre la superficie de la muestra manteniendo constante la fuerza que se ejerce sobre la misma (de unos pocos mN). Así se obtiene un perfil lateral de la topografía de la superficie recorrida [19].

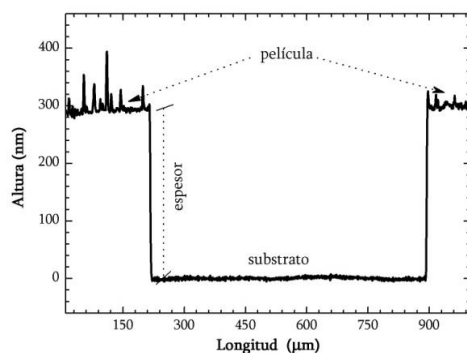


Figura. 2.6. Espesor obtenido por perfilometría.

Para medir el espesor de las capas así como la velocidad de depósito del proceso (velocidad de depósito = espesor / tiempo de depósito) se ha situado en cada sustrato una máscara, que después del proceso se ha eliminado, quedando un escalón de altura igual al espesor de la película como se ha ilustrados en la figura 2.6. Para cada muestra se ha efectuado un mínimo de tres medidas de su espesor para proporcionar junto con el valor obtenido su desviación estándar. El perfilómetro usado para estas medidas es de la marca Veeco DEKTAK (modelo 150) perteneciente al grupo de Superficies y Recubrimientos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC.

2.2.2. Espectroscopías de haces de iones

El uso de técnicas de iones proporciona valiosa información acerca de la composición de los materiales estudiados y de la distribución de sus elementos en profundidad. El bombardeo de un material con iones energéticos produce choques elásticos entre iones y átomos. Estos choques producen una serie de procesos en superficie y en el volumen del material que son función de la energía de la partícula

incidente, como son la eyección de átomos del material o la retrodispersión de los iones. Las técnicas de haces de iones requieren de partículas con energías del orden de los MeV (10^6 V) para lo cual es necesario una fuente de iones y un acelerador capaz de llevar dichos iones hasta las energías requeridas [19]. En esta memoria se han utilizado dos técnicas complementarias de análisis mediante haces de iones: RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) y ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*), que se describen a continuación. Las medidas presentadas en este trabajo fueron realizadas en el acelerador 5 MV HVEE Tandetron, en el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) de la Universidad Autónoma de Madrid [20].

La espectroscopía RBS es una técnica analítica utilizada para la determinación de la composición química de manera absoluta sin necesidad de patrones de referencia. Se basa en la detección de iones que han sido retrodispersados por la muestra fruto de la colisión elástica entre un haz de partículas cargadas (proyectiles de alta energía, 1-10 MeV) y los átomos que componen dicha muestra. Cuanto mayor es la masa del átomo que es golpeado por los iones, mayor será la energía de dichos iones después de la retrodispersión. Este efecto permite hacer una distinción en función de la masa de los elementos que componen la muestra y, determinando los iones dispersados en función de la energía, el número de átomos de cada elemento presente puede ser cuantificado [21, 22]. RBS permite además obtener perfiles de concentración en profundidad con una resolución en la escala de nanómetros [23]. Durante la trayectoria de vuelo a través de la muestra, los iones pierden energía, y esta pérdida de energía por unidad de distancia es conocida para todos los materiales, lo que permite la conversión del espectro de RBS en un perfil de profundidad. Un ión después de penetrar en la muestra y ser dispersado por un átomo situado a una cierta profundidad pierde más energía en su recorrido de salida de la muestra que un ión disperso por el mismo átomo, pero situado en la superficie de la muestra. Así, la medida de los iones retrodispersados adecuadamente tratada, proporciona información sobre el tipo de átomos que existen en la muestra, su cantidad y su localización en la misma.

En la figura 2.7 se muestra a modo de ejemplo un espectro RBS obtenido de una de las muestras de ZnO en lámina delgada crecida sobre un sustrato de silicio. El espectro está focalizado en la zona de interés para los elementos objeto de estudio: Zn y O. Estos dos elementos tienen una diferencia en masa muy significativa, y esto puede verse reflejado en el espectro de la siguiente forma: los iones He^+ , proyectiles utilizados en

esta experimento, inciden en la muestra pudiendo ser retrodispersados por átomos de Zn u O provenientes del recubrimiento o también por átomos de Si procedentes del sustrato. Comenzando a observar el espectro desde energías mayores, la primera señal que aparece es la del Zn debido a que es el elemento más pesado presente en la superficie de la muestra y por ello retrodispersa los iones He^+ con mayor energía. Esta señal, que se extiende desde los 2400 hasta los 2100 keV aproximadamente, representa la pérdida de energía de los iones al colisionar con átomos de Zn situados a mayores profundidades. Posteriormente, aparece la señal del Si procedente del sustrato a 1500 keV y, finalmente, los átomos menos pesados, los de O, se detectan a 1100 keV. Estas tres componentes pueden ser extraídas del espectro mediante simulación como se muestra en la figura y, a través de un ajuste, hacer una cuantificación de la cantidad de cada material presente en la muestra así como la densidad del material, si se conoce el espesor (por ejemplo mediante medidas de perfilometría).

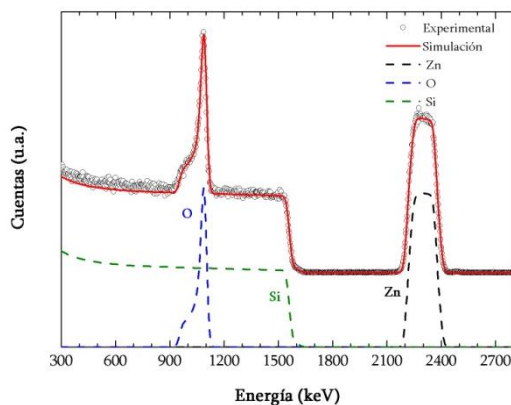


Figura 2.7. Espectro RBS experimental y simulado de una película delgada de ZnO crecida sobre un sustrato de silicio. Se muestran además las componentes elementales extraídas de la simulación.

Los parámetros experimentales utilizados en los análisis por RBS presentados en esta memoria se resumen en la tabla 2.I. El análisis de los datos recopilados así como la simulación de las curvas que se presentan junto a los resultados experimentales se han obtenido utilizando el software RBX [24].

La técnica de RBS posee una resolución de 15 keV con una alta sensibilidad para concentraciones elementales, < 0.1 at. % desde el Al hasta el U, bajando a < 10 at. % desde el Al hasta el Mg. Por esta razón, en el análisis RBS presentado en esta memoria la cuantificación de átomos pesados (Zn y Ti) es muy fiable. En el caso del O, al tratarse de un elemento ligero, la sensibilidad de la técnica se ve mermada y por esta razón, las medidas se han llevado a cabo utilizando una energía de 3.035 MeV, a la que se produce la resonancia de los átomos de O, magnificándose así la sensibilidad de la técnica para

este elemento al aumentar la sección eficaz en un factor > 20 [25]. Paralelamente se han realizado medidas de ERDA, técnica análoga a la de RBS y más sensible a elementos ligeros para verificar la fiabilidad de la cuantificación obtenida, como se explicará en el siguiente apartado.

Tabla 2.I. Parámetros empleados en el análisis por RBS

Parámetros RBS	
Tipo de iones	He ⁺
Energía del haz de iones	3.035 MeV
Detector	Barrera de silicio
Ángulo sólido del detector	4.75 msrad
Dosis	9000 nC
Ángulo de incidencia	1.146 °

La **técnica de ERDA** además de analizar la composición de la muestra tiene como principal ventaja el que al utilizar iones pesados como proyectiles permite la detección de elementos ligeros y hace más fiable su cuantificación. Por ello, en esta tesis se ha hecho uso de ERDA como técnica complementaria a RBS. La técnica de ERDA se basa en el retroceso elástico que sufren los átomos ligeros de una muestra al incidir sobre ella un haz de iones de alta energía de igual o mayor peso atómico [26]. La configuración ERDA con tiempo de vuelo (ERDA-ToF) mide, además de la energía, la velocidad de la partícula. Teniendo en cuenta el principio de conservación de la energía:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

donde E es la energía medida, m es la masa de la partícula y v la velocidad de esta partícula entre dos puntos determinados del telescopio calculada a partir de la distancia L , entre los mismos y el tiempo T , tardado en recorrerse:

$$v = \frac{L}{T} \quad (2.2)$$

De esta forma la masa de la partícula puede calcularse como

$$m = 2E \times \left(\frac{T}{L}\right)^2 \quad (2.3)$$

y así identificar los elementos atómicos e incluso los isótopos presentes en la muestra.

Representando las cuentas del detector de tiempo (eje x) frente al de energía (eje y), se obtienen señales aisladas en forma de hipérbola para cada masa, evitando el

solapamiento entre ellas. La superficie estaría en el extremo superior de las señales hiperbólicas correspondientes a mayor energía, mientras que el resto de las curvas son cuentas provenientes del interior de la muestra. Una vez identificado inequívocamente cada elemento, en las curvas mostradas en el espectro 3D, se proyectan las cuentas de cada masa sobre el eje de la energía. El número de cuentas se relaciona con la concentración de cada elemento mientras que la diferencia en energía respecto de la energía superficial se relaciona con la profundidad, con lo que se obtienen perfiles composicionales en profundidad. Las medidas de ERDA presentadas en esta tesis han permitido extraer perfiles de concentración de los componentes de las películas de ZnO como se muestra en la figura 2.8.

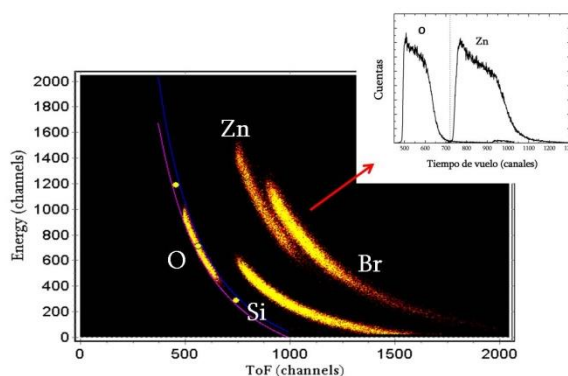


Figura 2.8. Experimento ERDA-ToF de una muestra de ZnO junto con el perfil de concentración elemental extraído del ajuste de los espectros.

Las medidas de ERDA presentadas en esta tesis se han realizado utilizando un haz monocromático de iones Br 35^+ con una energía de 35 MeV. El ángulo de incidencia del haz se ha fijado en 35° con respecto a la normal a la superficie de la muestra, con un ángulo sólido de 5.4 msrad. El análisis de los datos se ha realizado utilizando el software TOF Measure.

2.2.3. Difracción de rayos X

La identificación de la estructura cristalina y de las orientaciones preferentes en un material es muy importante en cuanto a sus aplicaciones tecnológicas, ya que muchas propiedades físicas (conductividad eléctrica, carácter piezoeléctrico, etc.) dependen fuertemente de ellas [27]. La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización que permite conocer la estructura cristalina de un material e identificarla dentro del correspondiente grupo cristalográfico. Dicha técnica está basada en la difracción de un haz de rayos X por los planos atómicos de una muestra cristalina.

Para que este efecto se produzca es necesario que la longitud de onda del haz incidente esté en el rango típico de los espaciados interatómicos (es decir, del orden de Å) y que se cumpla la siguiente condición de difracción, conocida como ley de Bragg [28]:

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.4)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente, d_{hkl} es el espaciado entre los planos atómicos cuyos índices de Miller son (hkl), y θ corresponde al ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a la superficie de la muestra.

Los espectros de difracción de rayos X se pueden obtener utilizando diversas configuraciones, que se caracterizan por tener diferentes geometrías y proporcionar diferente información. La geometría más utilizada en DRX es la *Bragg-Brentano* aunque en esta memoria se ha recurrido principalmente a la configuración de incidencia rasante. Ambas configuraciones se explicarán brevemente a continuación.

Geometría Bragg-Brentano

La geometría de Bragg-Brentano (más conocida como geometría θ - 2θ) es la configuración más común en el análisis de muestras policristalinas. En esta configuración, la fuente de rayos X y el detector forman ángulos, θ , idénticos con la superficie de la muestra (figura 2.9), y el detector a su vez, forma un ángulo 2θ con el haz incidente.

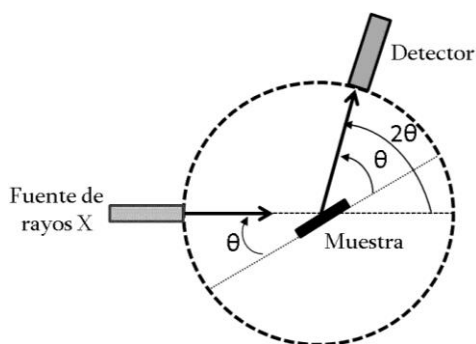


Figura 2.9. Geometría de Bragg-Brentano

En esta geometría sólo se detectan las difracciones provenientes de los planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra. Este aspecto permite reconocer orientaciones preferentes, que aparecen cuando el pico de difracción asociado a un determinado plano cristalino presenta una intensidad mayor a la que tendría si todos los planos estuvieran orientados al azar. Cuando las muestras analizadas presentan espesores menores que 1 micra, la geometría θ - 2θ no es la más adecuada puesto que la penetración de los rayos X

es del orden de las micras, detectándose entonces difracciones asociadas al sustrato utilizado (habitualmente monocristalino) que pueden enmascarar las difracciones de la capa. Por ello, en esta tesis geometría de medida θ - 2θ ha sido utilizada tan solo para verificar la orientación preferencial de los recubrimientos de ZnO observada a través de las medidas en incidencia rasante.

Geometría de incidencia rasante

La geometría con incidencia en ángulo rasante se utiliza sobre todo en el análisis estructural de capas de espesores pequeños. En esta configuración se desacoplan los ángulos de incidencia α , y el de detección 2θ , como se muestra en la figura 2.10.

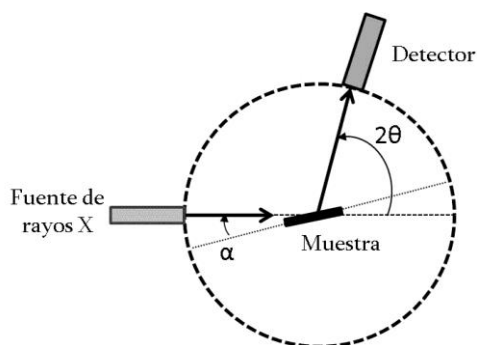


Figura 2.10. Geometría de incidencia rasante.

El ángulo α que forma el haz de rayos X incidente sobre la superficie de la muestra se mantiene fijo y con valores bajos (en esta memoria 0.7° y 0.3°) mientras que el detector realiza un barrido en ángulos θ , de forma que su recorrido a lo largo del espesor de la capa es mayor magnificando la interacción con la muestra. En la figura 2.11 se muestra a modo de ejemplo un difractograma de rayos X obtenido de una de las muestras de ZnO analizadas en el capítulo 3. El difractograma completo da información de las diferentes orientaciones cristalográficas que existen en el material y, más en concreto, para el ZnO ha sido de gran utilidad el análisis del pico de difracción correspondiente a la orientación (002) perpendicular a la superficie del sustrato y su comparación entre las distintas muestras crecidas. Del análisis puede obtenerse información del grado de cristalinidad o por el contrario amorfización de la muestra (intensidad y anchura a media altura), del estrés interno de la película (posicionamiento del ángulo de difracción) y del tamaño de grano (a través de la fórmula de *Scherrer* [29]). La identificación del grupo cristalino y de los planos correspondientes a cada pico de

difracción en los diferentes difractogramas mostrados se ha realizado mediante la base de datos PCPDFWIN [30].

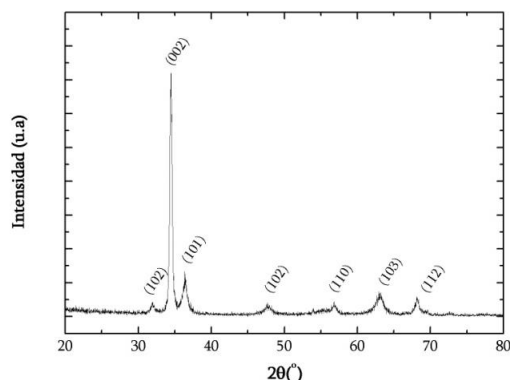


Figura 2.11. Difractograma de rayos X de una muestra de ZnO.

El difractómetro utilizado en las medidas DRX ha sido un Siemens (modelo D 5000), en el SIDI (Servicio Interdepartamental de Investigación) de la Universidad Autónoma de Madrid. Se ha utilizado un tubo de rayos X con ánodo de Cu ($\text{Cu K}\alpha = 1.54178 \text{ \AA}$).

2.2.4. Caracterización microscópica

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*) permite caracterizar la morfología y la microestructura de un material sólido haciendo incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre una muestra opaca a los electrones [31]. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, son dos las que participan en esta técnica: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la

topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen morfológica muy ampliada de la muestra.

Las imágenes tomadas mediante esta técnica han permitido realizar un completo estudio morfológico de los recubrimientos de ZnO (figura 2.12-a)) y ZnO con Ti incorporado. En particular, el análisis de las imágenes SEM de las muestras de ZnO crecidas sobre sustratos de alúmina nanoporosa presentadas en el capítulo 6 de esta tesis se ha realizado a través de un programa para el procesamiento de imágenes, *Image J*, que permite transformar las fotografías SEM a imágenes binarias. De esta forma ha sido posible cuantificar el número de poros, su superficie e incluso su diámetro.

En esta memoria se han utilizado dos microscopios SEM: un Nova NanoSEM 230 FEI en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC y un Philips XL30 SFEG en el SIdI (Servicio Interdepartamental de Investigación) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio TEM (*Transmission Electron Microscopy*) la imagen se obtiene a partir de un haz de electrones de alta energía (típicamente por encima de los 100 keV) que atraviesa la muestra a examinar en un medio de alto vacío ($< 10^{-7}$ mbar) [32]. En un microscopio electrónico de transmisión el haz de electrones, normalmente generado en un filamento caliente por emisión termoiónica, se acelera y se focaliza mediante una serie de lentes electromagnéticas sobre la superficie de la muestra. La imagen del haz que atraviesa la muestra se proyecta sobre una pantalla fosforescente colocada en el plano focal del objetivo. Una serie de lentes electromagnéticas y aperturas se encargan tanto de focalizar el haz a la entrada de la muestra como de reconstruirlo y formar de nuevo la imagen [33]. La muestra a investigar debe ser transparente a los electrones y para ello debe tener un espesor inferior a 100 nm aunque es deseable no superar los 50 nm para algunas aplicaciones concretas. Si este requisito no se cumple, es necesario someter a la muestra a un proceso de preparación en el que se adelgaza hasta alcanzar el espesor adecuado.

En la preparación de las muestras para ser observadas mediante TEM se ha recurrido en primer lugar a un pulido mecánico de la capa en el que se alcanza un espesor de 80-100 μm . A continuación se ha realizado otro pulido mecánico con una pulidora cóncava (*dimpler*) hasta que la parte más delgada de la capa alcanza un espesor cercano a 20 μm y, finalmente, se ha sometido la muestra a un devastado mediante un bombardeo con iones de Ar de baja energía (2-5 kV) y bajo ángulo de incidencia (5-10°) hasta obtener un pequeño orificio en el centro de la muestra alrededor del cual quedase una zona lo suficientemente delgada como para ser transparente a los electrones.

Las medidas realizadas mediante espectroscopía TEM han proporcionado, por un lado, un análisis morfológico de alta resolución complementario a las medidas tomadas por SEM y un análisis cristalino (mediante Difracción de Área Seleccionada, SAD) adicional a las medidas de rayos X (figura 2.12-b)).

El microscopio utilizado para obtención de las imágenes mostradas en esta tesis ha sido un Tecnai G2 perteneciente a la Universidad de Coimbra, Portugal.

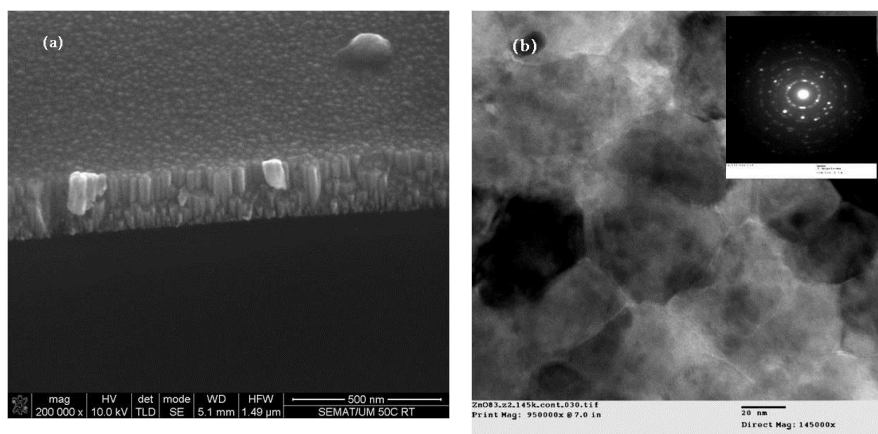


Figura 2.12. Imágenes SEM (a) y TEM (b) de muestras de ZnO. La imagen insertada en la figura b corresponde a una imagen en campo oscuro que permite observar el patrón de difracción.

Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas o AFM (*Atomic Force Microscopy*) es una técnica de caracterización morfológica que basa su modo de operación en la interacción de una punta, sujeta a una lámina delgada flexible (*cantilever*), con la superficie de una

muestra. La fuerza que experimenta la punta se traduce en una deflexión del *cantilever*, que es detectado haciendo incidir un haz láser cuya reflexión es captada en un fotodetector.

La topografía de la superficie se obtiene manteniendo la punta y la superficie de la muestra a una distancia constante. Las fuerzas interatómicas que actúan en el proceso dependen de la distancia entre la punta y la muestra, y dicha interacción se obtiene a partir del potencial de Lennard-Jones [34]. Este potencial describe la energía de interacción, en función de la distancia, de dos átomos o moléculas cuando su separación es de unos pocos angstroms [35]. Para distancias muy cortas, la fuerza que produce este potencial es repulsiva, debido a la contribución de las fuerzas iónicas que impiden el contacto entre los dos átomos. Para distancias mayores (10-200 Å), la fuerza cambia de signo debido al predominio de fuerzas atractivas de tipo van der Waals, que surgen como consecuencia de la polarización de las nubes electrónicas que rodean a los núcleos de los átomos.

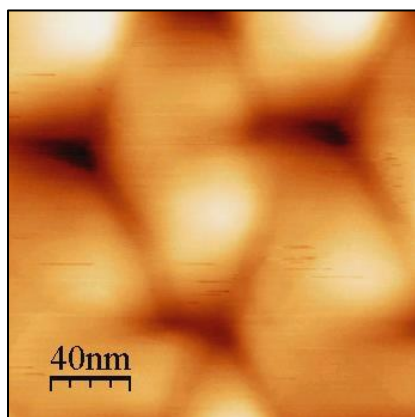


Figura 2.13. Imagen de AFM de un recubrimiento de ZnO sobre un substrato de alúmina nanoporosa.

En esta tesis, se ha recurrido a la técnica de AFM para tomar imágenes de películas de alúmina nanoporosa sobre las que se depositó ZnO como la que se muestra en la figura 2.13. El grado de ordenamiento del recubrimiento se determinó a partir de la transformada de Fourier rápida (FFT) obtenida mediante un software de tratamiento de imágenes [36].

Las medidas se efectuaron en condiciones atmosféricas mediante un microscopio de la marca Nanotec del departamento de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de

Madrid, utilizándose puntas de SiN de la marca Olympus de 20 ± 5 nm de radio nominal.

2.2.5. Espectroscopías de rayos X

Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES)

La espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde, XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) se basa en la interacción inelástica entre un fotón, de luz producida en un sincrotrón, y un electrón para promocionar este último desde un nivel atómico interno hasta la banda de conducción del sólido. La probabilidad de esta transición hasta un nivel energético determinado es proporcional a la densidad de estados vacíos a esa energía en concreto. Dado que los rayos X interaccionan fuertemente con el aire ionizándolo, la espectroscopía XANES debe realizarse en condiciones de ultra alto vacío ($\sim 10^{-10}$ mbar).

Cuando se produce la absorción de los rayos X, se emiten electrones al vacío por lo que, para compensar la carga de la fotocorriente emitida, se conecta la muestra a tierra. Esta corriente drenada se mide con un picoamperímetro y es proporcional a la absorción de fotones de rayos X [37]. El dato que proporciona la medida de esta corriente es lo que se denomina “Rendimiento Total de Electrones” (*Total Electron Yield*, TEY) y esta medida permite una profundidad de análisis de unos 5 nm. Para cada elemento químico, la absorción comienza abruptamente en el momento en que la energía de los fotones incidentes es igual a la diferencia de energía entre el nivel interno del que parte el electrón y el mínimo de la banda de conducción. Esto es lo que se denomina borde de absorción y al ser característico de cada elemento, confiere a la técnica gran selectividad química. La región XANES comprende unos 50 eV por encima de este borde y está formada por varias señales que pueden ser asociadas con los elementos químicos de los cuales procede el átomo cuyo electrón absorbe y al estado de hibridación en que se encuentre dicho átomo. Un espectro de XANES representa el rendimiento total de electrones en función de la energía del fotón incidente y en él se observan saltos bruscos que corresponden a los bordes de absorción y que refleja la excitación de electrones desde niveles internos hasta estados desocupados.

Las medidas de XANES presentadas en esta tesis se realizaron para estudiar la estructura de enlace de muestras de ZnO y determinar los cambios en su estructura cristalina

experimentados tras diferentes procesos de crecimiento (i.e. influencia de la presión parcial de oxígeno) y tratamientos térmicos así como de las muestras de ZnO con titanio incorporado para conocer las distintas estructuras y fases formadas con la incorporación creciente de Ti. En la figura 2.14 se muestra a modo de ejemplo un espectro XANES correspondiente a los bordes de absorción Zn $L_{3,2}$ a) y O K b) de una muestra de ZnO junto con un espectro de referencia.

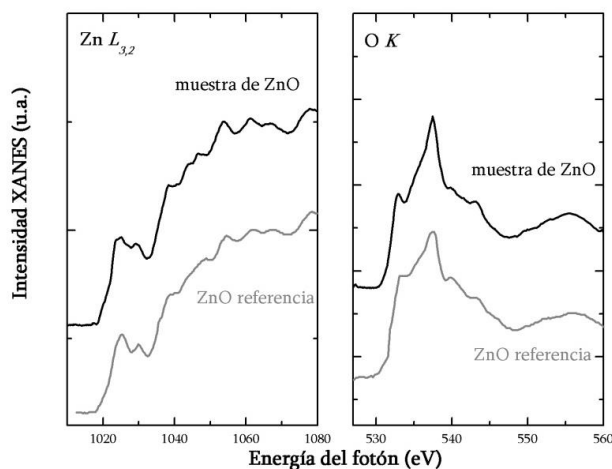


Figura 2.14. Espectros XANES (bordes Zn $L_{3,2}$ y O K) de una película de ZnO junto con un espectro de referencia.

Esta técnica fue utilizada también para el cálculo de la composición de las muestras de ZnO con Ti incorporado con el objetivo de hacer un estudio comparativo con la técnica de RBS. La composición de las muestras a partir de los espectros XANES se cuantificó teniendo en cuenta la intensidad de la señal del escalón de absorción en el borde correspondiente a cada elemento. Las intensidades relativas se corrigieron mediante un factor de proporcionalidad calculado por comparación con referencias cristalinas.

Las medidas de XANES se obtuvieron en la línea PM4, asociada a un imán de curvatura del anillo del sincrotrón BESSY-II en Berlín (Alemania). Se utilizó la estación de trabajo SurICat, especialmente equipada para experimentos de absorción de rayos X. Todas las medidas fueron realizadas en incidencia normal.

Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de caracterización química de superficies basada en el efecto fotoeléctrico [28], que consiste en que cuando un material es irradiado con

fotones de suficiente energía ($h\nu > h\nu_{umbral}$) emite electrones al vacío con una energía cinética, E_k , definida por la siguiente expresión:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.5)$$

donde E_B es la energía de enlace de los electrones al átomo y Φ la función de trabajo, definida como la barrera energética comprendida entre el nivel de Fermi y el nivel de vacío.

A partir de la corriente de los fotoelectrones emitidos tras la irradiación con rayos X y de su energía cinética se puede obtener información sobre la composición atómica, el tipo de enlaces químicos y los estados electrónicos del material analizado. Aunque los rayos X penetran en el sólido hasta profundidades del orden de micras, los fotoelectrones poseen un recorrido libre medio muy corto dentro del mismo (del orden de 10 a 100 Å) [38], motivo al que se debe que sólo se detecten aquellos electrones que proceden de las primeras capas atómicas bajo la superficie del sólido.

Los análisis de XPS mostrados en esta memoria se recogieron con el objeto de conocer de forma cualitativa el tipo de enlaces presentes en muestras de ZnO con diferentes concentraciones de Ti incorporado. En la figura 2.15 se puede ver a modo de ejemplo una de las medidas de XPS del borde Zn 2p, realizada sobre una muestra de ZnO con Ti incorporado donde se observa el desplazamiento de la energía de sus enlaces con respecto a las posiciones de referencia.

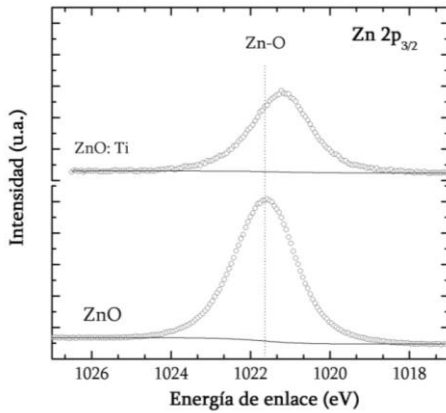


Figura 2.15. Espectro XPS del borde Zn 2p_{3/2} de una muestra de ZnO con Ti incorporado junto con un espectro de una muestra de ZnO sin dopar para su comparación.

Los espectros XPS analizados han sido obtenidos en el departamento de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid utilizando un equipo de ultra-alto vacío que trabaja a una presión base de $8 \cdot 10^{-8}$ Pa equipado con un analizador hemisférico (SPECS Phoibos 100 MCD-5). Se utilizó una fuente de rayos X mixta con ánodos de aluminio y magnesio, trabajando a una potencia constante de 300 W usando radiación Mg K_{α} con una energía de 1253.6 eV. Se usaron como energías de referencia para la calibración de las energías de ligadura las líneas de Au 4f_{7/2}, Ag 3d_{5/2} y Cu 2p_{3/2} a 84.0, 368.3 y 932.7 eV, respectivamente. Para obtener las energías de ligadura de los elementos analizados se ha tomado como referencia la energía de ligadura del nivel C1s de la capa de contaminación superficial (285 eV). Con el fin de retirar dicha capa de contaminación las muestras se sometieron a experimentos de abrasión iónica mediante iones Ar⁺ previos a los análisis XPS.

2.2.6. Espectroscopía de infrarrojos

Esta técnica basa su principio de funcionamiento en la excitación vibracional que sufren algunas estructuras moleculares al ser irradiadas con luz infrarroja (IR). Así los espectros de IR presentan bandas de absorción, como las que se ven en el espectro de la figura 2.16, características procedentes de los distintos modos de vibración de los enlaces atómicos activos bajo este tipo de radiación proporcionando información sobre la estructura local de la muestra analizada.

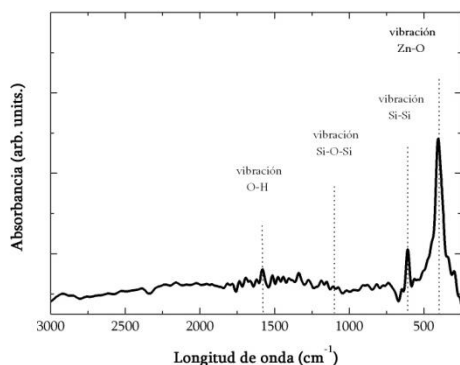


Figura 2.16. Espectro de absorción infrarroja de una muestra de ZnO.

Los espectros presentados en esta tesis se han registrado en modo de absorción con incidencia normal desde 250 hasta 3000 cm^{-1} para obtener de manera cualitativa

información sobre el entorno químico e identificar la formación de enlaces en las películas delgadas de ZnO.

Las medidas se han realizado con un espectrofotómetro dispersivo de doble haz HITACHI 270-50 perteneciente al grupo de Superficies y Recubrimientos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC.

2.2.7. Técnicas de caracterización óptica

Elipsometría espectroscópica (SE)

La elipsometría espectroscópica, SE (*Spectroscopic Ellipsometry*) es un método de medida del espesor, índice de refracción, n , y coeficiente de extinción, k , de películas delgadas simples, multicapas y sustratos, con la única condición de que su superficie sea reflejante [26]. También permite, en determinadas condiciones, analizar la rugosidad superficial, las intercaras, así como gradientes de composición y mezclas de diferentes materiales. El índice de refracción de una película o un sustrato es posible determinarse con una precisión superior a $5 \cdot 10^{-4}$, siendo un método no destructivo de medida que proporciona además una medida directa de la función dieléctrica de los materiales y la posibilidad de efectuar medidas en todo tipo de sustrato ópticamente transparente [39].

Básicamente, la configuración de un elipsómetro consiste en una fuente de luz, un polarizador y un detector. Los elipsómetros más avanzados contienen un dispositivo de desplazamiento de fase o retardador, antes o después de la muestra. El principio de la medida se muestra en la figura 2.17:

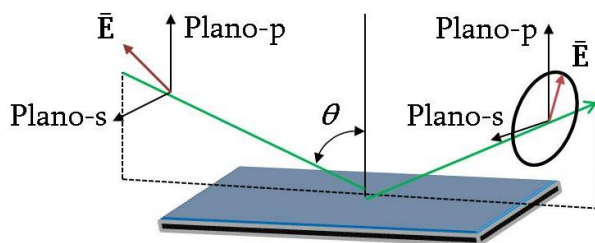


Figura 2.17. Esquema de una medida de elipsometría espectroscópica.

Una luz incidente linealmente polarizada es reflejada por la superficie de la muestra que debe ser plana y suficientemente reflejante. El estado de polarización de luz es así variado, por la reflexión, a un estado elípticamente polarizado. La medida que ofrece el

elipsómetro consiste en una variación de dos ángulos, ψ y Δ , en función de la longitud de onda. Estos ángulos están relacionados con el cociente ρ , entre los coeficientes de reflexión de Fresnel, R_p y R_s para los vectores de campo eléctrico paralelo y perpendicular respectivamente del plano de incidencia:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.6)$$

La ecuación fundamental de la elipsometría,

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (2.7)$$

describe la relación entre los valores medidos de ψ y Δ y las propiedades de la muestra contenidas en los coeficientes de reflexión, y por lo tanto, en ρ .

Para la determinación de las constantes ópticas n y k y el posterior cálculo de la energía de banda prohibida, E_g , a partir de ellas, es necesaria la utilización de un modelo óptico que se ajuste a las variables medidas y permita extraer los parámetros buscados. Para este fin ha sido utilizado el software CompleteEASE 4.06 [40] (ver figura 2.18)

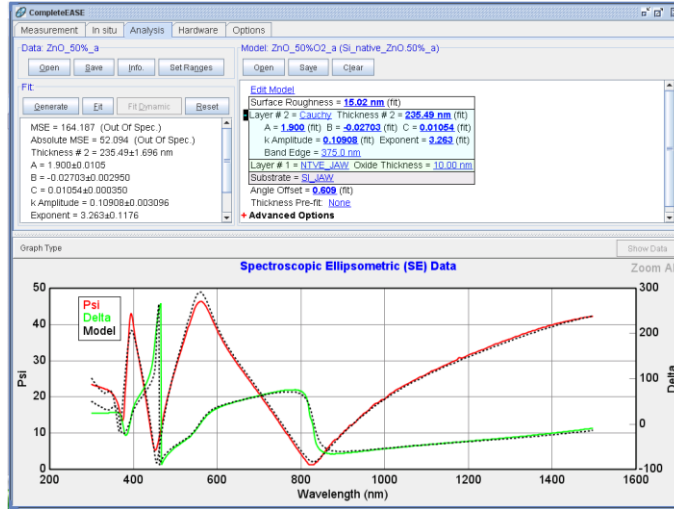


Figura 2.18. Programa utilizado para el modelado de las medidas elipsométricas. El gráfico representa la dependencia de ψ (línea roja) y Δ (línea verde) con la longitud de onda junto con el modelo (línea punteada) de Cauchy ajustado para esa medida.

Con este programa ha sido posible realizar un ajuste preciso de las medidas realizadas a las muestras de ZnO crecidas sobre sustratos de silicio y descritas en el capítulo 4 de esta tesis utilizando un modelo de Cauchy, adecuado para materiales no metálicos

(dieléctricos y semiconductores) [41]. Para el ajuste se considera un sistema compuesto por tres fases: aire, película de ZnO y sustrato de Si. En el modelo utilizado, n y k se describen como variables en función de la longitud de onda λ , de la siguiente forma [42]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2.8)$$

$$k(\lambda) = \alpha e^{12400\beta \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma}\right)} \quad (2.9)$$

donde los seis parámetros a ajustar en el modelo son A , B , C , la amplitud del coeficiente de extinción α , el factor exponencial β y el borde de banda γ . Aunque se trata de un modelo empírico, el modelo de Cauchy es particularmente útil para películas delgadas de ZnO.

Las medidas a partir de las cuales se han realizado los cálculos de índice de refracción y energía de banda prohibida presentados en esta tesis se han realizado en un elipsómetro J.A. Woollam modelo M-2000U trabajando en rango de longitudes de onda entre 250 y 1600 nm con un ángulo de incidencia de 70° en el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Espectrofotometría UV-VIS-NIR

La espectrofotometría ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR) es una espectroscopía de emisión de fotones utilizada para estudiar los fenómenos de absorción, A , transmisión, T , y reflexión, R , que experimenta la luz al incidir sobre una superficie donde $A+T+R=1$ [43]. Utiliza radiación electromagnética de las regiones UV cercano, visible, e infrarrojo cercano (*near infrared*, NIR) del espectro electromagnético.

El equipo utilizado ha sido un SolidSpec-3700 perteneciente al grupo de Superficies y Recubrimientos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC.

Las partes principales de las que consta este espectrofotómetro son:

- Fuentes de luz: una lámpara de tungsteno que cubre un rango de longitudes de onda desde los 320 nm y otra de deuterio que trabaja a longitudes de onda por debajo de los 320 nm.
- Monocromador: la luz atraviesa una rejilla que actúa de filtro para dar lugar a un haz de luz monocromática.

- Detectores: 3 detectores para mejorar el solape entre las regiones de VIS y NIR: PTM ($\lambda = 190\text{-}1000\text{ nm}$), InGaAs ($\lambda = 700\text{-}1800\text{ nm}$) y PbS ($\lambda = 1600\text{-}3300\text{ nm}$).

El espectrofotómetro puede ser utilizado en modo transmisión o en modo reflexión. En transmisión se registra la fracción de luz que atraviesa la muestra al hacer incidir sobre su superficie un haz de luz y es el modo utilizado en las medidas que se presentan en esta tesis. La transmitancia de una muestra está normalmente dada en tanto por ciento, definido como:

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (2.10)$$

donde I_0 es la intensidad del haz de luz incidente e I es la intensidad de luz ha atravesado la muestra. La luz transmitida tiene dos componentes: transmisión directa y transmisión indirecta, denominando transmisión total a la suma de las dos transmisiones directa e indirecta (ver figura 2.19).

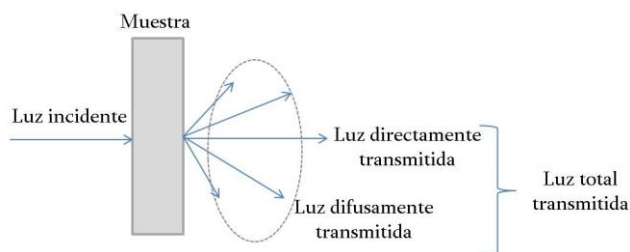


Figura 2.19. Tipos de luz transmitida a través de una muestra.

Se han efectuado medidas de transmisión directa y de transmisión total dependiendo del sustrato utilizado y de la información que se deseaba obtener:

a) Medida de transmisión directa:

En este tipo de medida se registra la luz que atraviesa la muestra y que no experimenta cambios en su dirección. En esta configuración la luz directamente transmitida es analizada por un elemento del equipo denominado unidad de detección directa o DDU (*Direct Detection Unit*) con el que se consiguen registrar medidas con un alto nivel de precisión y con muy bajo nivel de ruido en la región del ultravioleta, es decir para longitudes de ondas inferiores hasta 190 nm. En la figura 2.20 se muestra el espectro de absorción de un sustrato de alúmina porosa, obtenido con esta configuración y en el que puede observarse que borde de absorción de la alúmina se produce a longitudes de onda en torno a 267 nm.

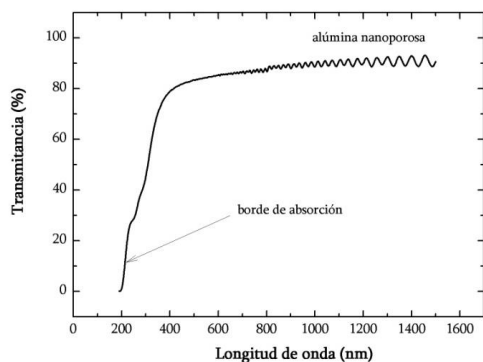


Figura 2.20. Espectro de transmitancia de una muestra de alúmina nanoporosa tomado en configuración de transmitancia directa.

b) Medida de transmisión total:

La luz al pasar a través de un objeto transparente o semi-transparente con textura puede transmitirse también de forma difusa (en muchas direcciones) y mediante la utilización de un accesorio denominado esfera integradora es posible registrar luz transmitida tanto de forma directa como indirecta, es decir la transmisión total..

La configuración utilizada en las medidas de transmisión total se muestra en la figura 2.21.

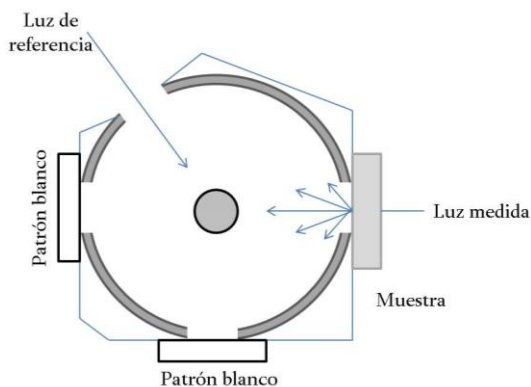


Figura 2.21. Esquema de la medida de transmisión con esfera integradora.

Esta configuración ha sido especialmente útil en el caso de las medidas de transmitancia de las muestras de ZnO crecidas sobre sustratos de alúmina nanoporosa debido a que al tratarse de una superficie rugosa la contribución de la transmisión difusa toma gran importancia frente a la directa, a diferencia de lo que sucedía con las muestras depositadas sobre sustratos pulidos de silicio monocristalino.

El espectro del aire se ha registrado previamente a todos los experimentos para referenciar de esta manera todos los datos obtenidos a la máxima transmisión posible, 100 %. Las medidas se han realizado en el rango 190-1500 nm al utilizar la configuración con DDU y 250-1500 nm con la esfera integradora.

Cálculo de la energía de banda prohibida, E_g

Como es bien conocido la energía de banda prohibida E_g (*band gap energy*) que de un material corresponde a la diferencia de energía entre el último nivel ocupado de la banda de valencia y el primer nivel desocupado de la banda de conducción (figura 2.22) [44].

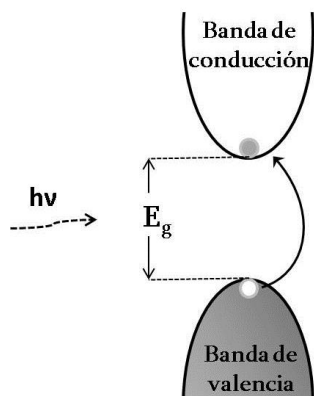


Figura 2.22. Esquema de la estructura de las bandas en un semiconductor.

Este intervalo de energía prohibida corresponde a la energía que debe recibir un electrón de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción. Cuando la radiación incidente es lo suficientemente energética se produce entonces la absorción de luz y la pérdida de transparencia del material. La longitud de onda a la que se produce esta absorción es lo que se conoce como el borde de absorción. Las propiedades ópticas y eléctricas del ZnO y, por lo tanto, sus diferentes aplicaciones dependen en gran medida de su energía de banda prohibida. Por ello, el cálculo de esta propiedad es fundamental en el análisis de los recubrimientos de ZnO descritos en esta tesis.

En particular, el ZnO responde a un semiconductor cuya transición es de tipo directa [45] (el electrón y el hueco que se recombinan tienen el mismo momento) y en el caso de la alúmina nanoporosa utilizada como sustrato para el crecimiento de ZnO nanoestructurado (capítulo 5), al tratarse de un material amorfo su transición se considera no-directa [46].

La energía de banda prohibida E_g se ha calculado en este trabajo a partir del coeficiente de absorción α , que en esta tesis se ha obtenido siguiendo dos procedimientos distintos:

- A partir de las medidas elipsométricas (fundamentalmente k) el coeficiente de absorción α viene dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.11)$$

- A partir de las medidas de transmitancia por espectrofotometría UV-VIS el coeficiente de absorción α viene dado por:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.12)$$

donde d es el espesor de la película medido por perfilometría.

Una vez conocido el valor de α , el valor de E_g se determina a partir de las expresiones:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (2.13a)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g) \quad (2.13b)$$

donde A es una constante, y α es el coeficiente de absorción, según se trate de transiciones directas (2.13a) y transiciones no directas (2.13b) [46]. Representando $(\alpha h\nu)^2$ para transiciones directas permitidas, y de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para transiciones no directas permitidas frente a $h\nu$ y buscando el punto del corte con el eje de ordenadas se obtiene la energía de banda prohibida de la forma en que se muestra a modo de ejemplo en la figura 2.23.

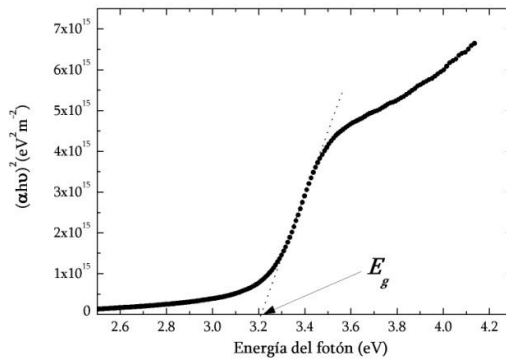


Figura 2.23. Obtención de la energía de banda prohibida para una lámina delgada de ZnO (transición directa).

Fotoluminiscencia (PL)

La técnica de fotoluminiscencia, PL (*photoluminescence*) se basa en la interacción entre un haz de fotones y una muestra tras la cual la absorción de la luz durante un determinado periodo de tiempo produce una excitación de los electrones de la muestra y una posterior fotoemisión con una longitud de onda menor que la incidente [47]. Esta fotoexcitación produce en los electrones una promoción hasta niveles excitados y, una vez que estos electrones retornan a sus posiciones de equilibrio, el exceso de energía es remitido pudiendo ir acompañado o no de emisión de luz (proceso radiativo o no radiativo). Esta energía remitida es lo que se corresponde con la fotoluminiscencia y está relacionada con la diferencia energética entre los dos niveles, el de equilibrio y el excitado, entre los cuales se ha trasladado el electrón. De esta forma, una alta cantidad de emisión de luz implica un proceso radiativo efectivo. En el caso de materiales semiconductores como es el ZnO, la emisión radiativa es fruto de las transiciones de los electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción. Las medidas de PL efectuadas en este trabajo, están dirigidas a la detección e identificación de defectos en el material debido a que las transiciones radiativas en semiconductores también pueden producirse entre niveles de defectos por lo que la fotoluminiscencia asociada con estos niveles es útil para identificar defectos específicos en el material [45]. Además, la intensidad de fotoluminiscencia puede ser utilizada para tener conocimiento de la concentración de dichos defectos. Por ello, en esta tesis se ha prestado especial atención a la fotoluminiscencia global del ZnO incluyendo la banda de PL característica del material situada en el UV en torno a los 380 nm y su banda de defectos que se extiende a lo largo del visible como puede verse en la figura 2.24 donde se muestra una de las medidas realizadas a una película de ZnO presentadas en esta tesis.

Las medidas pueden tomarse utilizando unos filtros determinados u otros en función de la zona del espectro de interés. De este modo, usando lo que llamamos filtros ‘Raman’, se obtiene una respuesta espectral continua a lo largo del rango de longitudes de onda estudiado permitiendo estimar con precisión la relación de intensidades entre ambas señales (UV y visible) y establecer comparaciones de la intensidad de PL entre muestras. Sin embargo, estos filtros introducen interferencias en la señal a partir de los 450 nm, por lo que no son adecuados para el análisis de la banda de defectos. Para evitar este inconveniente se hace uso de los filtros ‘PL’, los cuales, aunque proporcionan una

respuesta espectral constante solo desde los 350 hasta los 700 nm, permiten analizar adecuadamente la banda de defectos situada en el rango visible.

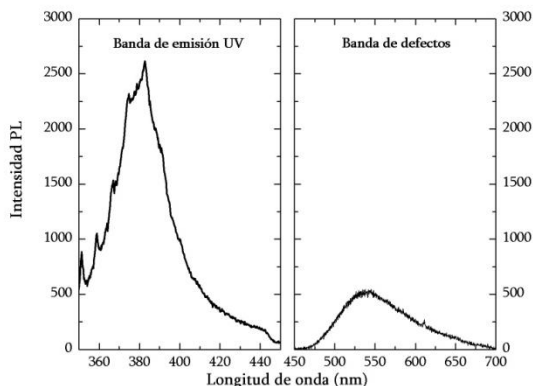


Figura 2.24. Espectros PL de una muestra de ZnO.

Los espectros de PL presentados en esta memoria fueron obtenidos con un equipo Labram modelo HR800 UV con una fuente de luz láser de He-Cd (325 nm) usando una red de difracción de 150 líneas /mm y lentes de 40 aumentos en el departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía, y Mineralogía de la Universidad de Valladolid.

2.2.8. Resistividad eléctrica

Para medir la resistencia por cuadro (superficial) que tiene una capa depositada sobre un sustrato de silicio puede utilizarse el método de las 4 puntas [48] mostrado en la figura 2.25. La distancia entre los electrodos es siempre constante, y aplicando un cierto voltaje (V) entre los electrodos más extremos, se mide la intensidad y la corriente (I) que circula y la diferencia de potencial que aparece entre los electrodos interiores.

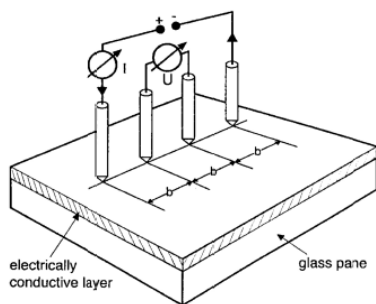


Figura 2.25. Esquema de la medida de la conductividad por el método de las 4 puntas. Imagen obtenida de la referencia [49]

Con estas condiciones, la resistencia superficial se puede escribir como [50]:

$$R_{\square} (\Omega/\square) = 4.532 \ V/I \quad (2.14)$$

siendo el número 4,532 un factor geométrico. De la representación de V frente a I se obtiene un ajuste lineal cuya pendiente es $4.532/R_{\square}$ y de donde se puede, por tanto, obtener el valor de R_{\square} . En el caso ideal donde las capas se consideran totalmente homogéneas, la relación entre esta resistencia superficial y la resistividad vienen dada por:

$$\rho (\Omega \cdot \text{cm}) = R_{\square} \times d \quad (2.15)$$

considerando d el espesor de la capa medido en cm.

El equipo utilizado para realizar las medidas de conductividad es un medidor marca Jandel, en el Departamento de Superficies y recubrimientos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC).

2.3. Referencias

- [1] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, H. Watanabe, *Journal of Crystal Growth* 214 (2000) 77–80.
- [2] L. Znaidi, *Materials Science and Engineering: B* 174 (2010) 18–30.
- [3] S. a. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 2287.
- [4] K. Sakurai, M. Kanehiro, K. Nakahara, T. Tanabe, S. Fujita, S. Fujita, *Journal of Crystal Growth* 209 (2000) 522–525.
- [5] X.Q. Wei, Z. Zhang, Y.X. Yu, B.Y. Man, *Optics & Laser Technology* 41 (2009) 530–534.
- [6] M.-H. Weng, C.-T. Pan, R.-Y. Yang, C.-C. Huang, *Ceramics International* 37 (2011) 3077–3082.
- [7] S. Zhu, C. Su, S.L. Lehoczky, P. Peters, M.A. George, *Journal of Crystal Growth* 211 (2000) 106–110.
- [8] Y. Gao, M. Nagai, *Langmuir* 22 (2006) 3936–40.
- [9] D. Song, A.G. Aberle, J. Xia, *Applied Surface Science* 195 (2002) 291–296.
- [10] S. Singh, R.S. Srinivasa, S.S. Major, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8718–8722.

- [11] Q.-B. Ma, Z.-Z. Ye, H.-P. He, L.-P. Zhu, B.-H. Zhao, *Materials Science in Semiconductor Processing* 10 (2007) 167–172.
- [12] W. Gao, Z. Li, *Ceramics International* 30 (2004) 1155–1159.
- [13] S. Youssef, P. Combette, J. Podlecki, R. Al Asmar, a. Foucaran, *Crystal Growth & Design* 9 (2009) 1088–1094.
- [14] E. Mirica, G. Kowach, H. Du, *Crystal Growth & Design* 4 (2004) 157–159.
- [15] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, *Thin Solid Films* 475 (2005) 208–218.
- [16] P.. Kelly, R.. Arnell, *Vacuum* 56 (2000) 159–172.
- [17] A. Anders, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 1893–1906.
- [18] M.A. Auger, *Recubrimientos Duros Basados En Nitruros Metálicos Depositados Mediante La Técnica De Sputtering Magnetrón Reactivo*, Universidad Autónoma de Madrid, 2004.
- [19] J.M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones.*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Servicio de publicaciones), Madrid, 2003.
- [20] A. Climent-Font, F. Pászti, G. Garcí a, M.T. Fernández-Jiménez, F. Agulló, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 219-220 (2004) 400–404.
- [21] J.R. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, 1995.
- [22] J.R. Bird, J.S. Williams, *Ion Beams For Materials Analysis*, Australia, 1989.
- [23] R. Escobar Galindo, R. Gago, D. Duda, C. Palacio, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (2010) 2725–40.
- [24] E. Kótai, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 85 (1994) 588–596.
- [25] *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 124909.
- [26] H. Bubert, H. Jenett, *Surface and Thin Films Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*, Winheim, Alemania, 2002.
- [27] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, *Materials Chemistry and Physics* 74 (2002) 83–91.
- [28] C. Jagadish, S.J. Peraton, *Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Oxford, 2006.

- [29] Y.-C. Lee, S.-Y. Hu, W. Water, K.-K. Tiong, Z.-C. Feng, Y.-T. Chen, J.-C. Huang, J.-W. Lee, C.-C. Huang, J.-L. Shen, M.-H. Cheng, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 148–152.
- [30] PCPDFWIN Version 2.2 2001 JCPDS-ICDD (n.d.).
- [31] R.L. Ludwig, *Scanning Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences, Verlag, Berlín, 1985.
- [32] R.L. Ludwig, *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlín, 1984.
- [33] R.F. Bunshah, *Deposition Technologies for Films and Coatings: Developments and Applications*, New Jersey, 1982.
- [34] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Philadelphia, 1976.
- [35] C.F. Quate, *Surface Science* 299 (1994) 980–995.
- [36] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, a M. Baro, *The Review of Scientific Instruments* 78 (2007) 013705.
- [37] S.R. Bare, U.O.P. Llc, D. Plaines, *Interpretation of X-ray Absorption Near Edge Structure*, 2005.
- [38] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis* 1 (1979) 2.
- [39] H. El Rhaleb, a. En Naciri, R. Dounia, L. Johann, a. Hakam, M. Addou, *Thin Solid Films* 455–456 (2004) 384–387.
- [40] CompleteEASE Verison 4.06 J.A. Woolam Co. 1999 (n.d.).
- [41] Y.C. Liu, J.H. Hsieh, S.K. Tung, *Thin Solid Films* 510 (2006) 32–38.
- [42] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*, New York, 1999.
- [43] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas De Análisis y Caracterización De Materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Servicio de publicaciones), Madrid, 2002.
- [44] C. Klingshirn, *Physica Status Solidi (B)* 244 (2007) 3027–3073.
- [45] M. Wang, K.E. Lee, S.H. Hahn, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, E.W. Shin, C. Park, *Materials Letters* 61 (2007) 1118–1121.
- [46] E.K. Kim, Z. Jiang, N.O. Kwangsoo, *Japanese Journal of Applied Physics* 39 (2000) 4820–4825.
- [47] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford, New York, 2001.
- [48] S. Hasegawa, F. Grey, *Surface Science* 500 (2002) 84–104.

- [49] J.M.S. Barricarte, Deposition De Capas Constituyentes De Estructuras Multicapa Con Funciones Controlables Eléctricamente, Universidad de Zaragoza, 2006.
- [50] L.J. Swartzendruber, Solid-State Electronics 7 (1964) 413–422.

CAPÍTULO 3

Preparación y caracterización de láminas delgadas de ZnO

3.1. Introducción

El óxido de zinc (ZnO) es un material que gradualmente ha ido ocupando una posición muy relevante dentro de los óxidos semiconductores por sus interesantes propiedades ópticas y eléctricas. Se trata de un material con una energía de banda prohibida de transición directa de 3.37 eV [1] lo que le hace ser incoloro con una alta transparencia óptica en todo el rango visible e infrarrojo cercano. Al tratarse de un compuesto óxido presenta gran estabilidad química, a diferencia que otros semiconductores del grupo II-VI (ZnSe y ZnTe). Su combinación de elevada transparencia óptica y alta conductividad eléctrica le convierte en uno de los óxidos conductores transparentes, TCOs, más importantes y utilizados en dispositivos electrónicos de grandes áreas como son las células solares, sensores ópticos o las pantallas planas [2–4].

El ZnO presenta una energía de enlace excitónica de 60 meV [5] que es alta en comparación con otros semiconductores de gap directo como GaN (25 meV) [6] y ZnSe (22 meV) [7], por lo que es capaz de producir luminiscencia ultravioleta incluso a temperatura ambiente [8,9]. Estas propiedades le convierten en un material muy competitivo en aplicaciones basadas en dispositivos de emisión de luz ultravioleta y diodos laser [10,11]. Por otro lado, el desarrollo de las telecomunicaciones ha conducido a su uso para dispositivos de onda superficial acústica (SAW) debido a sus propiedades piezoeléctricas [12]. Además, el ZnO es biocompatible, biodegradable y no tóxico por lo que amplía sus aplicaciones en el campo de la biomedicina [13,14].

Existe una extensa gama de técnicas viables para el depósito de películas delgadas de ZnO como son la deposición por láser pulsado [15], epitaxia de haces moleculares [16], spray-pirólisis [17], la deposición química en fase vapor (CVD)[18], el sol-gel [19] y el RF (radiofrecuencia) magnetrón *sputtering* [20–22]. De entre todas, ésta última es la más comúnmente usada por su facilidad para crecer películas de ZnO con ordenamiento cristalino altamente orientado, por su alta reproducibilidad y escalado en procesos industriales para el depósito de materiales en grandes superficies. También mediante magnetrón *sputtering* es posible crecer materiales a temperatura ambiente permitiendo así el uso de sustratos que no aguantan altas temperaturas como los polímeros y el vidrio [23,24]. Entre todas las variantes del magnetrón *sputtering* el modo RF utilizando blancos cerámicos de ZnO es el más usado en el crecimiento de ZnO. Sin embargo, la deposición por *sputtering* reactivo en modo DC presenta algunas ventajas adicionales como la posibilidad de crecer películas de ZnO con estequiometría controlable, mayores velocidades de crecimiento y menor coste de los blancos de Zn en comparación con los de ZnO.

Dependiendo del diseño experimental del sistema de crecimiento y de las condiciones de depósito las propiedades de las películas se ven modificadas. A pesar de los numerosos trabajos enfocados a la síntesis y las propiedades de películas delgadas de ZnO crecidas por *sputtering* magnetrón es difícil encontrar estudios sistemáticos sobre la relación entre la estructura de los recubrimientos y sus propiedades finales.

En este capítulo se analiza el procedimiento seguido para la preparación de recubrimientos de ZnO a temperatura ambiente mediante la técnica de *sputtering* magnetrón reactivo y se describen los resultados obtenidos de un estudio sistemático de su composición química, estructura cristalina, morfología y estructura de enlace. Las propiedades químicas y estructurales de las películas de ZnO están íntimamente ligadas a las variables del proceso, principalmente a la presión parcial de gas reactivo utilizado durante el crecimiento. Por este motivo, el objetivo fundamental del capítulo es investigar la influencia de la presión parcial de oxígeno en la composición de las películas de ZnO y en su estructura cristalina para de esta manera poder tener un control de las características y de la calidad del material crecido.

3.2. Descripción experimental

Las películas de ZnO se han crecido utilizando un magnetrón de *sputtering*, de los tres que posee el sistema de depósito descrito en el capítulo 2, evaporando un blanco de zinc (Zn) con una pureza del 99.99 %, de 3" de diámetro y 0.125" de espesor. Los substratos utilizados fueron obleas de silicio monocristalino (100) de resistividad $> 6000 \Omega \cdot \text{cm}$. Las muestras se crecieron fijando la potencia suministrada al cátodo en 100 W y la distancia desde el blanco de zinc hasta el substrato en 13 cm. Los experimentos se llevaron a cabo introduciendo una mezcla de gases de argón (99.999% de pureza) y oxígeno (99.992 % de pureza) manteniendo un flujo total ($\text{Ar} + \text{O}_2$) constante de 30 sccm. La presión base de la que se parte antes de realizar cada experimento estaba entre $5.4 \cdot 10^{-7}$ y $1.9 \cdot 10^{-6}$ mbar y la presión de trabajo se situaba entre $7.4 \cdot 10^{-3}$ y $8.6 \cdot 10^{-3}$ mbar. Previamente al depósito de ZnO se realizó una limpieza o 'pre-sputtering' del blanco de Zn y un posterior envenamiento (ver detalles en el capítulo 2 de esta tesis).

Se prepararon una serie de recubrimientos en los que se varió la presión parcial de oxígeno en la atmósfera reactiva desde 15 a 100 % ($p_{\text{O}_2} = 15\text{-}100$ %) fijando el tiempo de depósito en 30 minutos (sección 3.3). Una vez caracterizados los recubrimientos, y conociendo los espesores medidos por perfilometría y las velocidades de depósito estimadas a partir de ellos, se realizó otra serie de muestras (sección 3.4) con un espesor fijo de 200 nm y tres presiones relativas de oxígeno diferentes ($p_{\text{O}_2} = 20, 50$ y 83 %) con el objetivo de aislar el efecto que produce la presión parcial de oxígeno en las propiedades, estructurales (sección 3.4.1), morfológicas (sección 3.4.2) y en el entorno químico (sección 3.4.3) de las muestras. Una selección de las muestras de ZnO preparadas de acuerdo con las condiciones experimentales mencionadas, se sometió a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas con el propósito de mejorar su calidad cristalina y estudiar los cambios que producen temperaturas elevadas en las demás propiedades del ZnO (sección 3.4.4). Los tratamientos térmicos, a 400 y 500°C, se llevaron a cabo en el departamento de Física de la Universidad de Minho en Guimarães, Portugal, en un horno tradicional en condiciones de vacío ($P = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar) y con una duración de 30 minutos para cada temperatura.

En este capítulo han sido utilizadas diversas técnicas de caracterización para obtener un análisis de la composición química (RBS), la estructura cristalina (DRX), la morfología (SEM y TEM), el entorno químico (IR) y la estructura de enlace (XANES) de las muestras de ZnO obtenidas.

3.3. Preparación y caracterización de láminas delgadas de ZnO: espesor y presión parcial de oxígeno variables

3.3.1. Optimización de los parámetros de crecimiento

Las películas de ZnO crecidas para la optimización de los parámetros de crecimiento se depositaron bajo las condiciones descritas en la tabla 3.I. De esta manera, variando la presión relativa de oxígeno y manteniendo los demás parámetros constantes, se obtuvo una serie de muestras que presentaron un rango de espesores, medidos por perfilometría, entre 170 y 3000 nm.

Tabla 3.I. Condiciones de depósito para el crecimiento de láminas delgadas de ZnO y resumen de resultados

Muestra	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de O ₂ (sccm)	Flujo total (sccm)	p_{O_2} (%)	Espesor (nm)	Velocidad de depósito (nm/min)
ZnO_15	25.5	4.5	30	15	2945±55	97
ZnO_20	24	6		20	1925±53	64
ZnO_25	22.5	7.5		25	639±13	22
ZnO_30	21	9		30	361±6	13
ZnO_40	18	12		40	335±4	11
ZnO_50	15	15		50	231±5	8
ZnO_75	7.5	22.5	25	75	197±13	6
ZnO_83	5	25		83.3	173±4	6
ZnO_100	0	25		100	167±3	7

Conociendo el espesor de cada muestra y el tiempo de depósito (el mismo en todos los experimentos, 30 min) puede calcularse la velocidad de depósito cuya variación con la presión relativa de oxígeno utilizada se muestra en la figura 3.1.

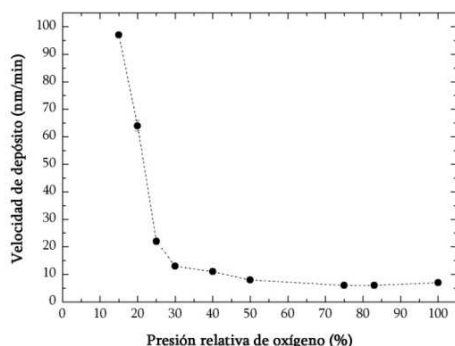


Figura 3.1. Variación de la velocidad de depósito de películas delgadas de ZnO en función de la presión relativa de oxígeno. Los errores en la velocidad de depósito están dentro de los símbolos.

Como puede observarse la velocidad decrece rápidamente desde 97 nm/min, para $p_{O_2} = 15 \%$, hasta 13 nm/min para $p_{O_2} = 30 \%$. Trabajando con porcentajes superiores de oxígeno (40-100 %), la velocidad de depósito se mantiene prácticamente constante en (8 ± 2) nm/min. En esta gráfica pueden diferenciarse fácilmente los dos regímenes típicos en un proceso de *sputtering* reactivo: (i) régimen metálico con una alta velocidad de depósito para presiones relativas de oxígeno bajas ($<30 \%$) y (ii) un régimen reactivo con velocidades de depósito más bajas para presiones relativas de oxígeno altas ($>30 \%$) [25].

3.3.2. Análisis composicional

La serie de muestras de ZnO depositadas con diferentes presiones parciales de oxígeno y el mismo tiempo de depósito se analizó mediante espectroscopía RBS para conocer su composición química y calcular su densidad a partir de la medida del espesor. Los espectros experimentales y los correspondientes ajustes obtenidos de las simulaciones realizadas mediante el programa RBX de esta serie de muestras son presentados en la figura 3.2-a). Para el caso particular de la muestra crecida con un 50 % de presión relativa de oxígeno, se muestra en la figura 3.2.-b) el desglose del espectro experimental en las tres componentes que pueden ser extraídas mediante la simulación: el Zn y el O de la película y el Si del sustrato.

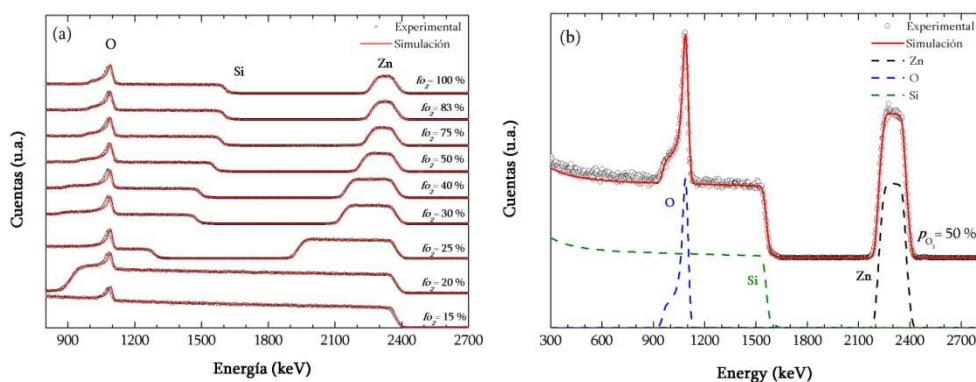


Figura 3.2. Espectros RBS (experimentales y simulados) de películas de ZnO crecidas con distinta presión relativa de oxígeno (a) y componentes elementales extraídos del espectro de RBS experimental de una muestra crecida con $p_{O_2} = 50\%$ (b).

Esta extracción de componentes se ha aplicado a todas las muestras. En todos los casos las simulaciones se realizaron asumiendo que existe una única capa de ZnO sobre un

substrato de silicio y considerando que el espesor de la lámina es el medido por perfilometría (mostrado en la tabla 3.I). Se ha obtenido un ajuste muy preciso de los espectros sin necesidad de agregar subcapas adicionales entre substrato y lámina, lo que indica que la lámina de ZnO depositada es composicionalmente homogénea a lo largo de su espesor. Teniendo en cuenta que la resolución de la técnica es de 5 nm [26], puede afirmarse que la intercara substrato-ZnO es muy abrupta al menos hasta ese límite de espesor. Las diferencias en la velocidad de depósito para cada presión relativa de oxígeno anteriormente comentadas pueden observarse claramente en el espectro de la figura 3.2-a). A medida que la presión relativa de oxígeno aumenta y, para un tiempo de depósito constante de 30 minutos, la señal del Zn se va haciendo más estrecha en energía, lo que indica que el espesor de la película de ZnO decrece. Los resultados de composición de estas capas, así como su densidad ρ , obtenidos de los ajustes con RBX se muestran en la tabla 3.II.

Tabla 3.II. Resumen de resultados de RBS. El error en la composición y la densidad fue estimado en ± 1 % at. y ± 0.1 g/cm³, respectivamente.

Muestra	Composición química		ρ (g/cm ³)
	Zn (% at.)	O (% at.)	
ZnO_15	56	44	4.8
ZnO_20	47	53	5.6
ZnO_25	45	55	5.4
ZnO_30	45	55	5.4
ZnO_40	45	55	5.4
ZnO_50	43	57	5.4
ZnO_75	43	57	5.4
ZnO_83	43	57	5.4
ZnO_100	41	59	5.4

La densidad de las capas de ZnO que se ha obtenido es similar a la de referencia para este material (5.6 g/cm³) [27], salvo para la muestra con p_{O_2} =15 % (ZnO_15). En concreto, la muestra crecida con p_{O_2} =20 % (ZnO_20) presenta exactamente la densidad de un cristal puro de ZnO. En la figura 3.3 se muestra la variación de la composición atómica en Zn y O de las muestras crecidas con diferentes presiones relativas de oxígeno. Se observa cómo el contenido de oxígeno en la película aumenta (y disminuye por lo tanto el contenido de Zn) a medida que se incrementa la proporción de oxígeno en la mezcla de gases llegando un punto en que la capa se satura de oxígeno incorporado y la concentración se mantiene constante. De esta forma, la muestra con más contenido en metal (56 % at. de Zn) se obtiene para la mínima presión parcial de oxígeno empleada

($p_{O_2} = 15 \%$) mientras que por encima de esta presión, todas las muestras presentan un exceso de oxígeno en su composición respecto a la composición estequiométrica. El ZnO más estequiométrico (Zn:O $\sim 1:1$) se obtiene utilizando una presión relativa de oxígeno de 20 % (Zn/O = 47/53). Para presiones superiores la composición química de las películas permanece prácticamente constante en la relación atómica Zn/O = 44/56. La muestra crecida con $p_{O_2} = 100 \%$ presenta el contenido más alto en oxígeno (59 % at.), pero es importante indicar que esta muestra fue depositada con la máxima cantidad de flujo de oxígeno permitida por la válvula de inyección de este gas (25 sccm), en ausencia de argón, y no es totalmente comparable con el resto de las muestras al ser distinto el flujo total del proceso.

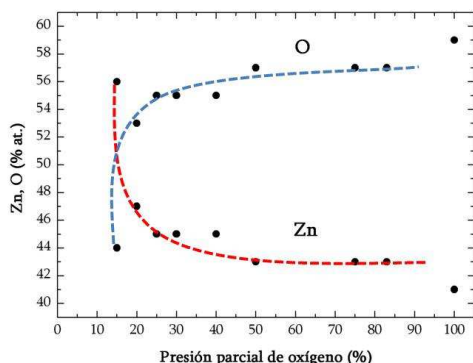


Figura 3.3. Composición de las muestras de ZnO obtenida por RBS.

Teniendo en cuenta que RBS tiene un límite de detección de $\sim 1 \%$ at. [26] en la composición atómica y, como se ha visto, hay una diferencia de un 2 % at. en la cuantificación composicional entre las muestras crecidas, se ha recurrido a la técnica de ERDA-ToF para un análisis adicional y así estimar la fiabilidad de los datos obtenidos por RBS, en particular para los elementos más ligeros como el oxígeno. Para ello se analizaron dos muestras, ZnO_20 y ZnO_83. En la figura 3.4 se muestra a modo de ejemplo uno de los espectros ERDA experimentales obtenidos. En este gráfico se pueden distinguir claramente las diferentes señales en forma de hipérbolas correspondientes a cada uno de los elementos constituyentes de la muestra: Zn y O de la capa y el Si proveniente del sustrato, junto con la señal del Br, elemento utilizado como proyectil en la medida. Los átomos procedentes de la superficie de la muestra se corresponden con los extremos de las señales a mayores energías. Según se van eyectando átomos procedentes del interior de la muestra, éstos van perdiendo energía progresivamente cuanto mayor es la profundidad de la que se extraen. De este espectro bidimensional

pueden extraerse las contribuciones de cada elemento seleccionando y ajustando su correspondiente área hiperbólica mediante el programa TofMeasure. El área seleccionada puede proyectarse y así obtener un perfil composicional para cada elemento como el que se muestra en la figura 3.5. Una vez proyectados las señales ERDA-ToF puede compararse individualmente los perfiles en profundidad de cada elemento. Esta es la principal ventaja de la técnica ERDA frente a RBS, donde las contribuciones del O y el Si aparecen juntas.

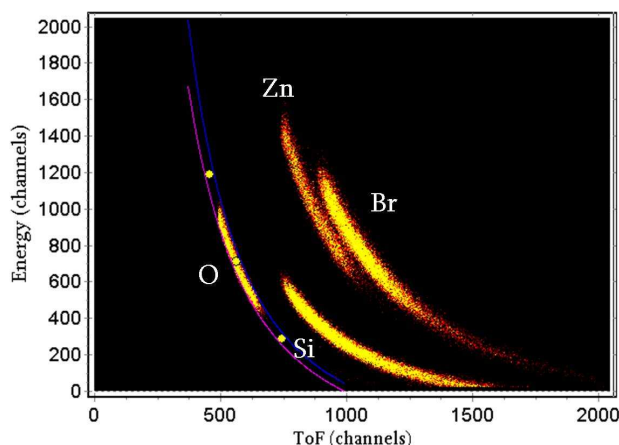


Figura 3.4. Espectro de ERDA-ToF obtenido para la muestra ZnO_83.

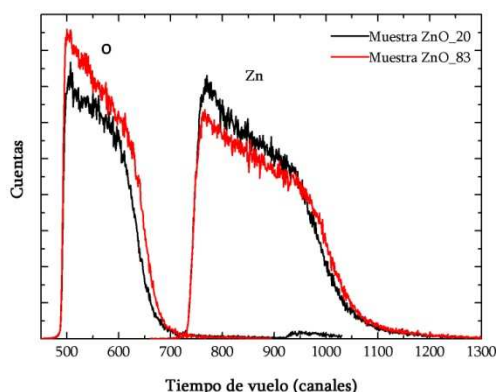


Figura 3.5. Componentes elementales de Zn y O extraídas del ajuste de los espectros de ERDA-ToF para dos muestras de ZnO.

Cualitativamente puede observarse como, para la muestra ZnO_20 (línea negra) ($Zn/O = 47/53$ según RBS) la señal del Zn tiene más intensidad que la de la muestra ZnO_83 ($Zn/O = 43/57$), ocurriendo lo contrario para el caso del O. Una vez realizada la cuantificación de los espectros ERDA-ToF se obtuvieron unas relaciones Zn/O de 48/52

y 43/57 para ZnO_20 y ZnO_83, respectivamente, confirmando los datos obtenidos por RBS.

De los resultados RBS y ERDA-ToF se puede concluir que existe una proporción de oxígeno en exceso con respecto al ZnO estequiométrico (entre 3-7 % at.) que se incorpora en la capa. Este oxígeno adicional podría estar incorporado de dos formas: i) dentro de la red del ZnO, intersticialmente u ocupando las posiciones de los átomos de Zn o ii) fuera de la red del ZnO, absorbido en superficie o embebido en forma de oxígeno molecular. En cualquier caso, la presencia de oxígeno no estequiométrico en las películas conlleva un estrés en la red del material. Este hecho será discutido posteriormente en más detalle a partir de los resultados de DRX (sección 3.5) y en conexión con los análisis de XANES de las muestras que han sido tratadas térmicamente después de su depósito (sección 3.6).

3.3.3. Caracterización estructural

La estructura cristalina de las capas de ZnO se ha determinado mediante difracción de rayos X en incidencia rasante (ángulo de incidencia 0.7°) a temperatura ambiente. En la figura 3.6 se muestran los difractogramas obtenidos para la serie de muestras descritas en la tabla 3.I. Los espectros revelan que las películas de ZnO son cristalinas y crecen con estructura hexagonal tipo wurtzita (*w*-ZnO) (JCPDS 36-1451 [28]), cuyas difracciones aparecen en las posiciones $2\theta \sim 31.8^\circ$ (100), 34.4° (002), 36.2° (101), 47.5° (102), 56.6° (110), 62.9° (103) y 67.9° (112). Sólo en el caso de la muestra ZnO_15, con el mayor contenido de Zn (según resultados de RBS), aparecen picos también a 38.9° , 43.2° y 70.0° indicando la presencia simultánea de la estructura *w*-ZnO y la del Zn metálico (JCPDS 40-831). En general, las muestras crecidas con bajas presiones relativas de oxígeno ($p_{O_2} < 30$ %), presentan un alto grado de policristalinidad (presencia de diversos planos cristalinos). La muestra ZnO_20 no mantiene esta tendencia, presentando una estructura prácticamente monocristalina. Este comportamiento será discutido a continuación (sección 3.4) mediante un análisis de la variación de la cristalinidad con el espesor. Por otro lado, las muestras crecidas con presiones relativas de oxígeno más altas ($p_{O_2} = 40 - 100$ %) presentan una estructura más monocristalina, confirmada en los patrones de rayos X por la presencia de un pico de difracción intenso y dominante correspondiente al plano cristalino (002). Esto indica que la orientación preferencial del crecimiento del material se produce en la dirección del eje *c*, perpendicular a la superficie del sustrato. Los cambios en la cristalinidad que

se observan al variar la cantidad de flujo de oxígeno que se introduce al reactor han sido asociados al tamaño de las partículas de ZnO que se forman durante el proceso de depósito. Cuando la presión de oxígeno es alta y por lo tanto, la proporción de partículas de argón es baja, las partículas de Zn que son arrancadas del blanco son pequeñas y el tamaño de los granos de ZnO formados y depositados sobre el sustrato es menor facilitando así su orientación en una única dirección produciendo una lámina de ZnO monocristalino [28].

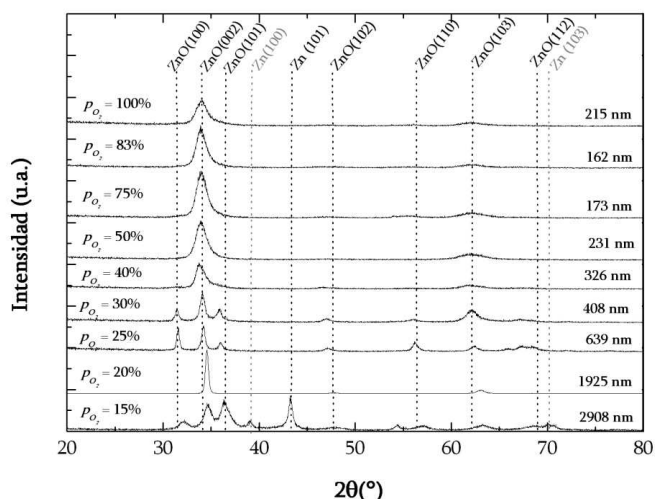


Figura 3.6. Difractogramas de las películas de ZnO crecidas con diferentes presiones relativas de oxígeno.

Este análisis estructural inicial de las películas de ZnO ha sido desglosado en dos partes con el objetivo de aislar el efecto que ejercen, por un lado, el espesor de la película (sección 3.4) y, por otro, la presión parcial de oxígeno (sección 3.5) sobre la cristalinidad de las muestras crecidas.

3.3.4. Efecto del espesor en la estructura cristalina: presión parcial de oxígeno constante

Con el propósito de entender el comportamiento de la muestra ZnO_20 que presenta una alta orientación (002) en comparación con las muestras depositadas a bajas presiones de oxígeno, se ha realizado un estudio del efecto del espesor en la estructura del ZnO para una presión parcial de oxígeno constante de 20 %. Para ello se ha examinado la evolución de los picos de difracción de una serie de muestras que han sido depositadas con una presión de oxígeno relativa constante de 20 % y un tiempo de

depósito variable (1-30 min.) obteniéndose así muestras de ZnO estequiométrico con un rango de espesores entre 100 y 1900 nm aproximadamente. A partir de la serie de difractogramas mostrada en la figura 3.7 se ha calculado el tamaño (t) de los granos (o tamaño de dominio cristalino), orientados en la dirección (002) a partir de dicho pico de difracción, usando la ecuación de Scherrer [29]

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54 nm), B es la anchura a media altura del pico (002) y θ es el ángulo de difracción del pico (002).

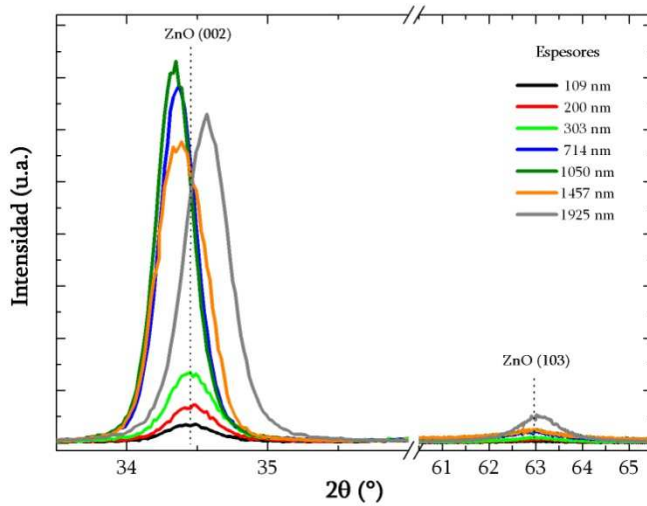


Figura 3.7. Difractogramas de las películas de ZnO de espesores variables crecidas con $p_{O_2} = 20\%$

Paralelamente se ha estimado el grado de texturización de la película en términos de relación de intensidades entre los picos de difracción (002) y (103) ($I_{(002)}/I_{(103)}$) y el estrés interno σ , derivado de los cambios en el parámetro de red c [30].

En la figura 3.8 se presenta la variación de la texturización, del tamaño de grano y del estrés interno en función del espesor de las películas de ZnO depositadas con $p_{O_2} = 20\%$. Inicialmente, para muestras con espesores hasta 300 nm la relación de intensidades ($I_{(002)}/I_{(103)}$) se mantiene por debajo de 15 (lo que indica un bajo grado de texturización) presentando un estado de estrés compresivo ($\sigma < 0$) y tamaños de grano pequeños por debajo de 46 nm. Con el incremento del espesor del ZnO hasta 1000 nm el estrés de la película pasa de ser compresivo a ser tensil ($\sigma > 0$), el ratio $I_{(002)}/I_{(103)}$ asciende hasta 30 observándose una marcada orientación preferencial (002) resultando en el máximo tamaño de grano para este rango de espesores (~ 62 nm).

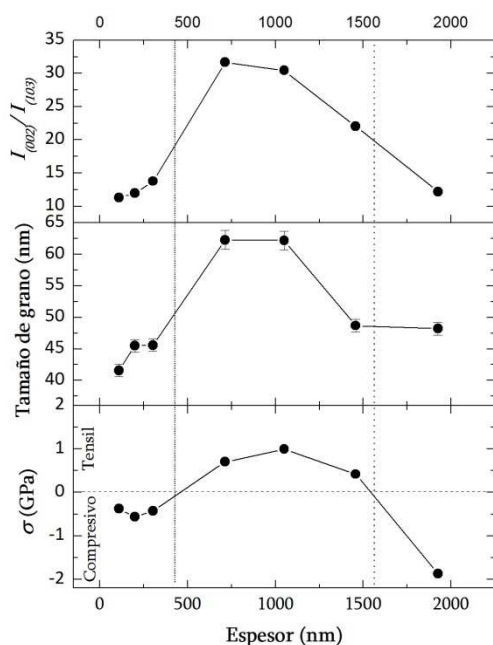


Figura 3.8. Variación del ratio $I(002)/I(103)$, tamaño de grano y estrés interno con el espesor de las películas de ZnO crecidas con $p_{O_2} = 20\%$. Los errores en $I(002)/I(103)$ y en el estrés interno están dentro de los símbolos.

Finalmente, en muestras con espesores por encima de los 1000 nm se observa cómo tanto el estrés residual como el tamaño de grano y la texturización decrecen progresivamente. Para el caso particular de la muestra con más espesor (1925 nm) el estrés residual retorna a un estado compresivo. En base a estos resultados se concluye que el espesor es un factor determinante en el tamaño de grano, la textura y el estrés final de las películas de ZnO. El caso concreto de la evolución del estrés con el espesor de la película (de compresivo a tensil y de nuevo otra vez compresivo) puede explicarse en términos de un mecanismo de generación de estrés y relajación durante la coalescencia descrito en el trabajo desarrollado por Floro et al. [31]. En ese trabajo y de acuerdo con la evolución microestructural del crecimiento de películas según el modelo de Volmer Weber (figura 3.9), el mecanismo de estrés y relajación que se observa en las películas crecidas se describe de la siguiente manera:

En los primeros estadios del crecimiento (a) se forman pequeños cristales aislados sobre la superficie del sustrato que tienen un parámetro de red menor que el de un cristal puro del mismo material. Debido a esto, existe un estrés anisotrópico superficial por lo que, para mantener el equilibrio se requiere un estrés interno que actúe a través del cristal, que es el estrés compresivo. Tras un crecimiento más avanzado de los cristales iniciales se forman islas (b). Cuando dos islas entran en contacto, se deforman creando un borde de grano y generando a su vez el estrés tensil.

A continuación, cuando el material ha crecido formando una película continua (c), el nuevo origen de un estrés compresivo no está todavía dilucidado pero algunos trabajos han sugerido que puede deberse a que parte del exceso de átomos migra hacia los bordes de grano introduciéndose de forma intersticial y comprimiendo la película generando de nuevo este tipo de estrés [31].

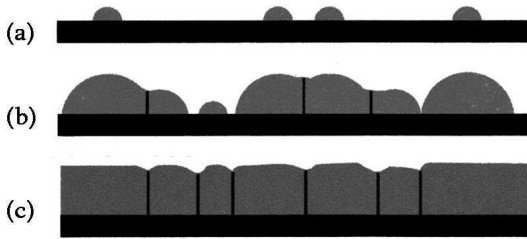


Figura 3.9. Evolución microestructural del crecimiento de películas en el modelo de Volmer Weber. Esquema obtenido de referencia [31].

Como se explicó en el capítulo 2 ‘Sistema de crecimiento y técnicas de caracterización’, las medidas de DRX en configuración de incidencia rasante han sido complementadas con medidas en configuración θ - 2θ porque, aunque éste último no es el método más adecuado para el estudio de películas con espesores por debajo de una micra, sí permite verificar la orientación preferencial del ZnO crecido. Para ello, se han realizado medidas en θ - 2θ a dos muestras, de 303 y 714 nm de espesor, de la serie crecida con $p_{O_2} = 20\%$ para comparar sus difractogramas con los obtenidos en incidencia rasante (figura 3.7). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.10.

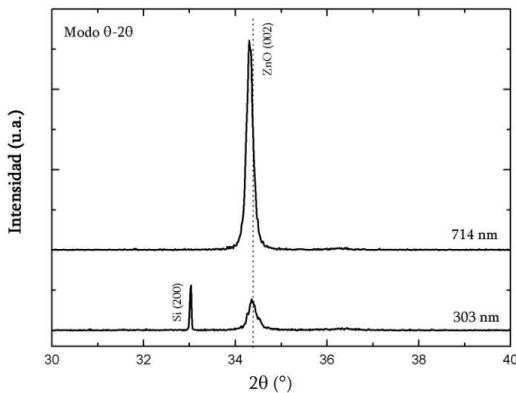


Figura 3.10. Difractogramas de RX en modo θ - 2θ de dos muestras de ZnO con diferente espesor crecidas con $p_{O_2} = 20\%$.

Los difractogramas confirman que el ZnO crecido presenta, en ambos casos, un alto grado de orientación (002). Además, se verifica que las muestras con espesores por encima de 300 nm crecen con un estrés residual tensil, evidente en la muestra de 714 nm, cuyo pico de difracción (002) aparece a menores ángulos que el de referencia para el

ZnO. El estudio paralelo en configuración θ - 2θ ha permitido confirmar que la orientación preferencial (002) observada en los difractogramas obtenidos en incidencia rasante es correcta, y que las muestras crecidas con una presión relativa de oxígeno del 20% exhiben una orientación muy definida en la dirección perpendicular a la superficie del sustrato.

En base a este estudio realizado, aparte de los cambios estructurales debidos a la presión parcial de oxígeno, la secuencia de películas de ZnO experimenta una evolución en su tamaño de grano, estrés interno y texturización conforme su espesor aumenta. El máximo grado de texturización y el mayor tamaño de grano son alcanzados en la segunda etapa del crecimiento de la película, en términos del modelo de Volmer Weber, cuando el estrés interno del material es tensil. En la siguiente sección (3.4) se discutirán los resultados obtenidos en muestras de ZnO con un espesor constante, en las que se estudió la influencia individual de la presión parcial de oxígeno en sus características.

3.4. Efecto de la presión parcial de oxígeno en la estructura y la morfología: espesor constante

Para aislar el efecto que produce la presión parcial de oxígeno en las propiedades estructurales de la película, fue necesaria la preparación de otra serie de muestras de ZnO con un espesor constante, en la que se estudió la influencia de la presión parcial de oxígeno en sus características. La serie consistió muestras crecidas utilizando presiones relativas de oxígeno diferentes (p_{O_2} = 20, 50 y 83 %, muestras ZnO_20_2, ZnO_50_2 y ZnO_83_2, respectivamente) y con un tiempo de depósito extrapolado en cada caso para obtener espesores de 200 nm aproximadamente. Los espesores y composiciones obtenidos para cada muestra se detallan en la tabla 3.III.

Tabla 3.III. Resumen de las muestras crecidas con presión parcial de oxígeno variable y espesor constante.

Muestra	p_{O_2}	Espesor (nm)	Zn (% at.)	O (% at.)
ZnO_20_2	20	200±4	46	53
ZnO_50_2	50	231±5	43	57
ZnO_83_2	83	190±10	43	57

3.4.1. Estructura cristalina

Los resultados de DRX para esta serie pueden verse en la figura 3.11 en la que se focaliza el espectro en la zona de interés donde aparece la difracción (002). Las tres muestras de 200 nm presentan una clara y definida orientación preferencial (002), pero es la muestra ZnO_20_2 la que presenta el pico de mayor intensidad y más estrecho, posicionado exactamente en el ángulo 2θ de referencia para la difracción (002) del ZnO ($2\theta_{\text{ZnO } 002} = 34.42^\circ$). En el difractograma de esta muestra se detectan otros dos picos que según su ángulo de aparición corresponden a las orientaciones (100) y (101), indicadas también en la figura 3.11, que no son observadas en los espectros de las muestras crecidas con presiones de oxígeno mayores, ZnO_50_2 y ZnO_83_2.

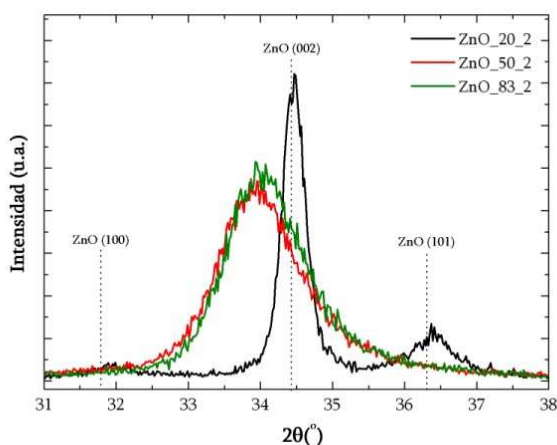


Figura 3.11. Difractogramas de las películas de ZnO de 200 nm crecidas con diferentes presiones relativas de oxígeno

Por lo tanto, la policristalinidad de las películas decrece con el aumento de la proporción de oxígeno en la presión de gas total. Analizando detenidamente la posición del pico de difracción (002) se observa cómo éste aparece desplazado hacia menores ángulos con respecto a la posición de referencia cuando se incrementa la presión relativa de oxígeno. Este comportamiento apunta a la presencia de un estrés residual compresivo el cual, no puede atribuirse a efectos de espesor como ocurría con la serie de muestras de la figura 3.7. El estrés observado en muestras con igual espesor y crecidas con diferentes presiones de oxígeno se adjudica por tanto a la formación de imperfecciones cristalinas durante el proceso de crecimiento. La formación de estos defectos podría deberse, entre otros factores de depósito, a la incorporación de oxígeno adicional en las películas de ZnO [32]. En este sentido los resultados obtenidos de las medidas de RBS (sección 3.3.2) sugieren una incorporación de oxígeno adicional no estequiométrico en las muestras de

ZnO, que es tanto mayor cuanto más alta es la presión relativa de oxígeno utilizada en el proceso como se ha confirmado por XANES cuyos resultados se muestran en la sección 3.4.3. En relación con el tamaño de grano se obtuvieron valores de 51, 14 y 14 nm para estas muestras de 200 nm depositadas con presiones relativas de oxígeno de 20, 50 y 83 %, respectivamente. Los espaciados interplanares calculados son 2.60, 2.64 y 2.63 Å, cercanos al de referencia para el ZnO ($d\text{-spacing}_{\text{ZnO}} = 2.6032\text{Å}$ [32]). Por lo tanto se demuestra que la cristalinidad de las películas en términos de estrés, tamaño de grano y espaciado interplanar se mejora utilizando presiones de oxígeno bajas.

3.4.2. Morfología superficial

La caracterización morfológica de estas películas se ha realizado mediante microscopías SEM y TEM. La vista transversal de la figura 3.12-a) corresponde a la muestra depositada con $p_{\text{O}_2}=50$ %, ZnO_50_2. En ella se puede observar cómo la película de ZnO presenta una estructura uniforme y que el crecimiento del grano es perpendicular a la superficie del sustrato siendo claramente visible una morfología columnar. La baja temperatura a la cual se desarrolla el proceso de crecimiento (~ 100 °C) junto con una velocidad de crecimiento también baja (8 nm/min) promueven el desarrollo de este tipo de estructura debido a que estas condiciones conllevan una baja movilidad de los átomos como Movchan [33] y Demchishin [34] describen en sus trabajos. El resto de muestras crecidas a diferentes presiones de oxígeno presentan una estructura columnar similar.

El efecto que ejerce la presión relativa de oxígeno en la morfología superficial del ZnO puede apreciarse en las figuras 3.11-b) y c). A partir de estas imágenes se han realizado medidas para construir histogramas de distribución de anchura de columna, mostrados también en la figura 3.1. Éstos indican que la muestra depositada con menos presión de oxígeno (ZnO_20_2) posee una distribución más heterogénea, presentando columnas más anchas (37 ± 13 nm). En contraste, la muestra ZnO_83_2, que ha sido depositada con una presión de oxígeno más alta, presenta una distribución más homogénea siendo las columnas más estrechas (23 ± 4 nm). Estos resultados indican que existe una correlación entre el tamaño de grano y la anchura de columna de las películas de ZnO, alcanzándose valores más altos de dichas magnitudes usando flujos de oxígeno bajos.

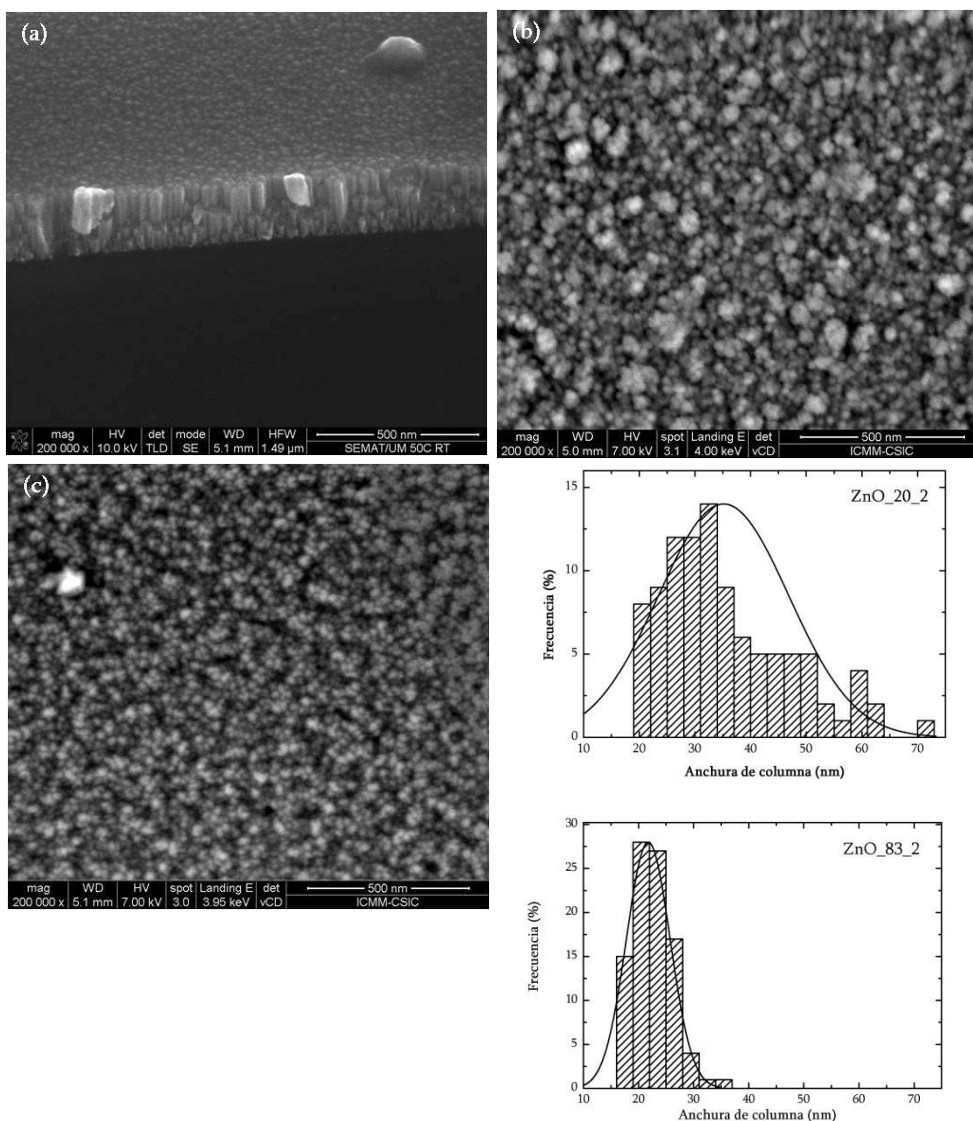


Figura 3.12. Imagen SEM en corte transversal de la muestra ZnO_{50_2} (a) y superficiales de las muestras ZnO_{20_2} (b) y ZnO_{83_2} (c). Se adjuntan histogramas de distribución de anchura de columna obtenidos de las imágenes (b) y (c).

Adicionalmente, para el estudio de la morfología, se obtuvieron las imágenes superficiales tomadas por microscopía TEM, que se muestran a continuación en la figura 3.13, de las muestras ZnO_{20_2} y ZnO_{83_2}.

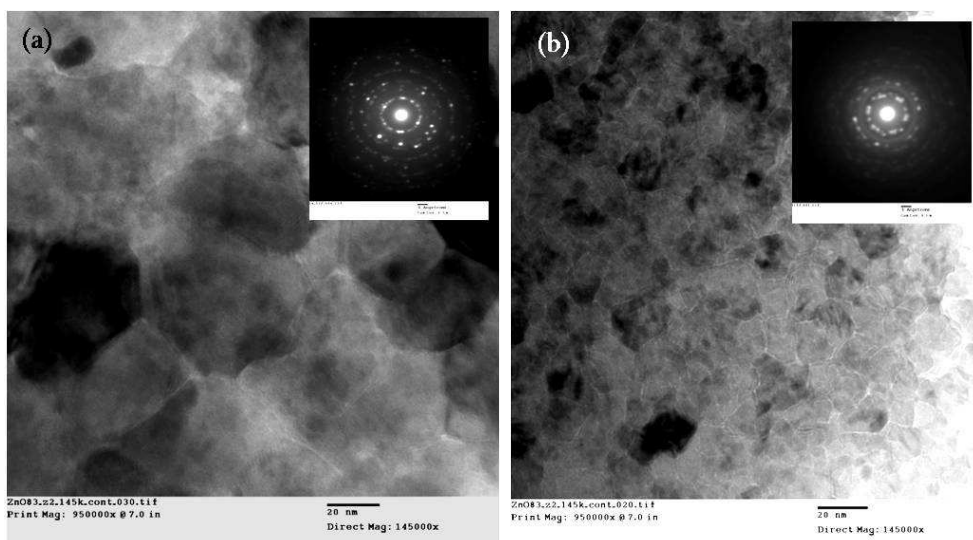


Figura 3.13. Imágenes superficiales tomadas por TEM de muestras con distinto contenido en oxígeno a) 53% y b) 57% con sus respectivos patrones de difracción.

Estas medidas permiten extraer información morfológica y estructural de forma simultánea para compararla con los estudios independientes de SEM y DRX. En las imágenes puede observarse como la muestra ZnO_20 presenta un tamaño de grano mucho mayor, estimado en 48 nm, con una desviación estándar más amplia (6 nm) que la muestra ZnO_83, la cual contiene más concentración de oxígeno en su estructura, cuyo tamaño de grano está en torno 15 nm con una desviación de 3 nm. Este comportamiento coincide con el observado en las imágenes SEM: la mayor cristalinidad en términos de tamaño de grano es obtenida utilizando presiones parciales de oxígeno más bajas durante el crecimiento. Además, se observa como el patrón de difracción obtenido para la muestra ZnO_20_2 presenta unos puntos de difracción mejor definidos que los correspondientes a la muestra ZnO_83_2, donde la formación de los anillos indica un mayor grado de amorfización del ZnO.

Se concluye con estos resultados que el ZnO con la mejor calidad cristalina (en términos de textura, tamaño de grano y distancia interplanar cercanos a los de referencia) se obtiene para películas depositadas con un 20 % de presión relativa de oxígeno y espesores por encima de los 300 nm.

3.4.3. Entorno químico y estructura de enlace

Para estudiar y confirmar la existencia de enlaces Zn-O en la serie de muestras de 200 nm de espesor y depositadas a 20, 50 y 83% de presión relativa de oxígeno se han realizado medidas de absorción infrarroja en el rango espectral 3000-250 cm^{-1} . Estas medidas se presentan en la figura 3.14.

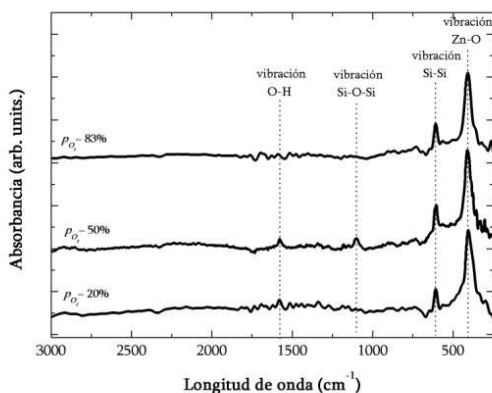


Figura 3.14. Espectro de absorción infrarroja de muestras de ZnO de 200 nm depositadas a diferentes presiones relativas de oxígeno

Las bandas de absorción débiles que aparecen localizadas a 1578 cm^{-1} y a 1100 cm^{-1} son asignadas a la presencia de grupos hidroxílicos [35] en la superficie de las muestras y a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si de la capa de SiO_2 nativo siempre presente en la superficie del sustrato [36], respectivamente. Estos dos modos de vibración son apreciados más notablemente en la muestra ZnO_50_2. Por otro lado, el pico de absorción que se produce a 608 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace Si-Si del sustrato [37]. La única banda de absorción asociada a los enlaces del material crecido es la localizada a 410 cm^{-1} [35] correspondiente a la vibración de los enlaces Zn-O y presente en todas las muestras crecidas. De esta forma, parece claro que todas las muestras de 200 nm que han sido crecidas con diferente presión de oxígeno presentan las mismas características de entorno químico.

La estructura de enlace de estas muestras ha sido estudiada más exhaustivamente mediante medidas de XANES cuyos resultados se muestran en la figura 3.15 junto con un espectro de referencia de un cristal de ZnO con estructura wurtzita [38].

Comparando con la referencia, los espectros obtenidos para el borde del Zn son los típicos de un ZnO con estructura wurtzita sin diferencias significativas entre ellos. Sólo son visibles pequeños cambios de intensidades ligados a transiciones $2p_{3/2} \rightarrow 4sd$ localizados entre 1020 y 1032 eV, los cuales serán explicados en detalle más adelante.

Con respecto al borde K del oxígeno, los estados que aparecen entre 530 y 539 eV, son atribuidos principalmente a hibridaciones entre los orbitales 2p del O y 4s del Zn [39,40].

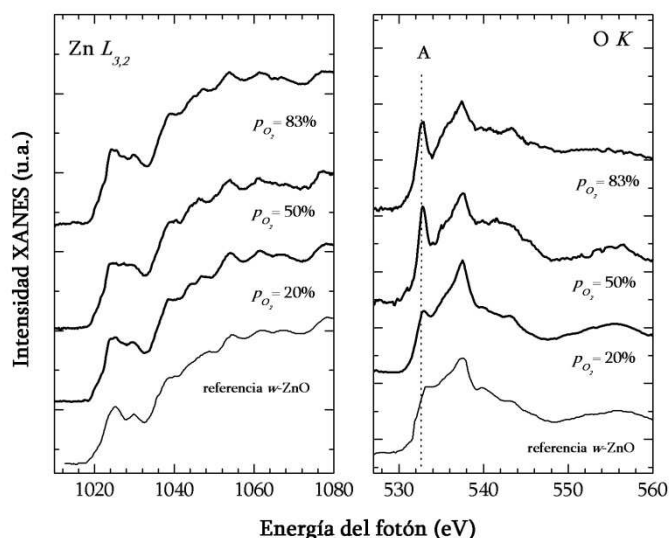


Figura 3.15. Espectros XANES (bordes Zn $L_{3,2}$ y O K) de películas de ZnO crecidas con diferentes presiones parciales de oxígeno. Se muestra espectro de referencia para su comparación.

En concreto, el pico intenso a ~ 537 eV pertenece a transiciones a estados $2p_z$ y $2p_{x+y}$ del O como ha sido confirmado por estudios de polarización y cálculos teóricos [41]. Para energías del fotón mayores a 539 eV se detectan principalmente transiciones a estados de hibridación entre los orbitales 2p del O y 4pd del Zn [39,40]. Es interesante hacer notar la presencia de un pico estrecho a 532.7 eV (pico A), el cual no es detectado en el espectro del O para la referencia de ZnO. Dicho pico ya ha sido previamente asignado al incremento de densidad de estados 3d desocupados debido al dopaje del material [39,42], de acuerdo con cálculos teóricos [43,44]. Sin embargo, en el caso del ZnO puro, cuando no hay orbitales 3d vacíos accesibles, este pico ha sido ligado en estudios previos a defectos en la estructura cristalina del ZnO, como pueden ser las vacantes de oxígeno [39]. En este sentido, hay que constatar que este pico aparece con una intensidad mucho menor en la muestra depositada con $p_{O_2} = 20\%$ que, como ya se ha visto anteriormente, era la muestra obtenida con una composición química más cercana a la estequiométrica y una calidad cristalina superior a la del resto de las láminas crecidas con presiones de oxígeno mayores. Sin embargo la intensidad de este pico es mayor en muestras

depositadas con $p_{O_2} = 50$ y 83% cuyos resultados mostraron un exceso de oxígeno en su composición y una peor cristalinidad.

Estas observaciones sugieren que el pico A podría estar relacionado con el grado de calidad cristalina de las películas de ZnO. Las muestras cuyos espectros XANES presentan dicho pico (ZnO_50 y ZnO_83), atribuido en principio a defectos en la estructura de las capas, han sido tratadas térmicamente y analizadas de nuevo mediante DRX y XANES con el objetivo de clarificar su procedencia.

3.5. Tratamientos térmicos post-depósito

Las muestras de ZnO cuyos resultados de RBS revelaron un exceso de oxígeno en su composición y según las medidas de XANES presentaron una señal en el borde O K atribuido a defectos en la red han sido sometidas a tratamientos térmicos con el objetivo de:

- Mejorar su calidad cristalina
- Estudiar los cambios que producen las altas temperaturas en las propiedades del ZnO
- Establecer relación entre los cambios observados y la estructura de enlace analizada por XANES.

Tabla 3.IV. Resumen de los resultados obtenidos por RBS de las muestras ZnO_50_2 y ZnO_83_2 antes y después de ser tratadas térmicamente. Se adjuntan valores de composición química de la muestra ZnO_20 a efectos comparativos. El error en la composición y la densidad fue estimado en ± 1 % at. y ± 0.1 g/cm³, respectivamente.

Muestra	Temperatura (°C)	Espesor (nm)	Composición química		ρ (g/cm ³)
			Zn (% at.)	O (%at.)	
ZnO_20	Sin calentar	200 \pm 4	46	54	5.6
	Sin calentar	231 \pm 4	43	57	5.4
ZnO_50	400	210 \pm 3	45	55	5.4
	500	209 \pm 6	45	55	5.4
ZnO_83	Sin calentar	190 \pm 10	43	57	5.4
	400	155 \pm 7	45	55	5.4
	500	152 \pm 5	45	55	5.4

Después del tratamiento térmico, las muestras han sido nuevamente analizadas mediante medidas de RBS y los resultados se presentan en la tabla 3.IV junto con las

composiciones de las muestras antes de ser tratadas, para su comparación. Se ha detectado una disminución del espesor de las capas con el calentamiento (9 y 18 % para ZnO_50 y ZnO_83 respectivamente) además de pequeños cambios en la estequiometría de las mismas, apreciándose una ligera pérdida de oxígeno después del calentamiento en todos los casos, la cual podría ser atribuida a una desorción de oxígeno molecular. Es importante hacer notar que, después del tratamiento térmico, la composición que presentan las muestras se acerca a la de la muestra ZnO_20 cuya calidad cristalina resultó ser la mejor según se estudió por rayos X (sección 3.5).

Los resultados obtenidos de las medidas de rayos X realizadas a estas muestras son presentados en la figura 3.16 junto con los espectros de las muestras sin calentar para su comparación.

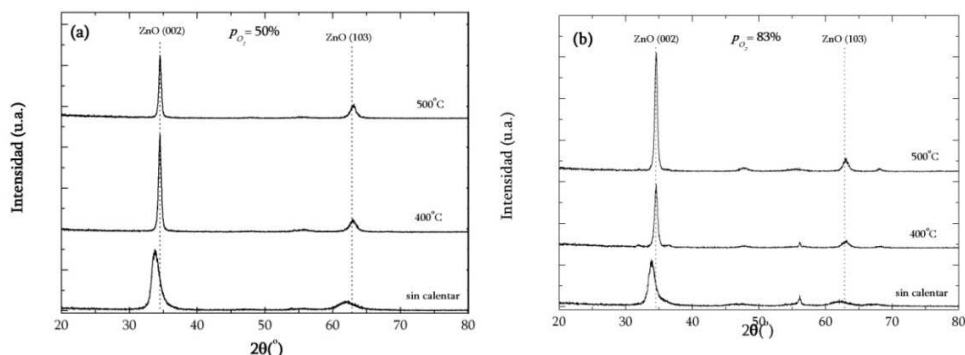


Figura 3.16. Difractogramas de películas de ZnO depositadas con $p_{O_2} = 50\%$ (a) y $p_{O_2} = 83\%$ (b) sin calentar y tratadas térmicamente a 400 y 500 °C

En los difractogramas puede observarse claramente cambios en la intensidad y la posición de los picos correspondientes a la orientación preferencial (002). La mejor cristalinidad (entendida esta como una mayor intensidad del pico de difracción) se obtiene en muestras crecidas con $p_{O_2} = 50\%$ y $p_{O_2} = 83\%$ después de su calentamiento a 400 y 500 °C, respectivamente. Además, se produce un desplazamiento de este pico (002) hacia mayores ángulos acercándose a la posición de referencia para el ZnO. Estos datos indican que los tratamientos térmicos han llevado a una mejora de la cristalinidad y una relajación del estrés de las películas, comportamientos que ya fueron reportados con anterioridad [30, 32].

Las muestras que han mostrado el cambio más significativo en su cristalinidad (la ZnO_50 calentada a 400 °C y la ZnO_83 calentada a 500 °C) han sido analizadas por

XANES. La figura 3.17 muestra los espectros XANES de los bordes Zn $L_{3,2}$ y O K junto con las muestras sin calentar, la muestra ZnO_20 y el espectro de referencia de un ZnO con estructura wurtzita [38] para su comparación.

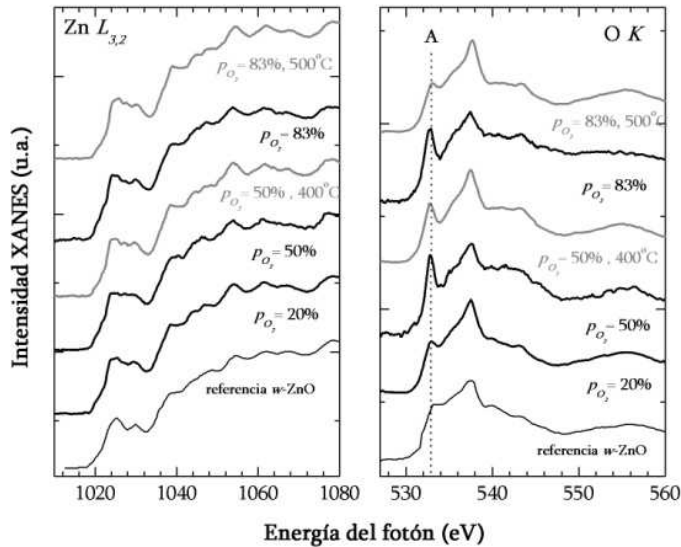


Figura 3.17. Espectros XANES (bordes Zn $L_{3,2}$ y O K) de las películas de ZnO crecidas a temperatura ambiente y después de ser calentadas. Se muestra un espectro de ZnO de referencia para su comparación.

Como ya se ha comentado anteriormente en el análisis de las muestras sin tratar térmicamente, comparando con la referencia, los espectros obtenidos para el borde del Zn son los típicos de un ZnO con estructura wurtzita. Con respecto al borde K del oxígeno, la existencia del pico A, el cual no aparece en el espectro de referencia para el ZnO, se relacionó con defectos en la estructura cristalina, como pueden ser las vacantes de oxígeno. Siguiendo esta línea, los espectros para las muestras depositadas con $p_{O_2} = 50$ y 83 % presentan una intensidad de dicho pico mayor que aquella depositada con $p_{O_2} = 20$ %, siendo esta la que posee una calidad cristalina superior a la del resto de las láminas crecidas. En esta figura 3.17 se puede observar cómo al calentar estas muestras a 400 y 500 °C la intensidad de este pico A disminuye notablemente. Este hecho parece indicar que el pico A está claramente relacionado con el grado de cristalinidad del material. En efecto, existen trabajos donde la presencia de picos cercanos a estas energías se ha relacionado a oxígeno molecular adsorbido en superficies metálicas [45,46].

En nuestro caso, hay que tener en cuenta, que como el proceso de crecimiento de las películas ha sido llevado a cabo bajo una atmósfera de oxígeno, podemos tentativamente

asignar el pico *A* a la incorporación de oxígeno que no ha reaccionado y que se ha incorporado en forma molecular en las películas de ZnO. Se ha observado un efecto análogo al crecer recubrimientos basados en nitrógeno por otros métodos PVD donde parte del nitrógeno era incorporado en forma molecular [47]. Estos resultados sugieren que el exceso de oxígeno que hay en las películas crecidas con presiones relativas de oxígeno superiores al 20 % es asimilado como oxígeno molecular, el cual reduce la periodicidad del cristal induciendo defectos en la red. Para hacer un análisis más conciso de este efecto, se presentan en la figura 3.18 espectros XANES ampliados en la zona de interés, de la muestra ZnO_83 antes y después ser sometidas a tratamientos térmicos

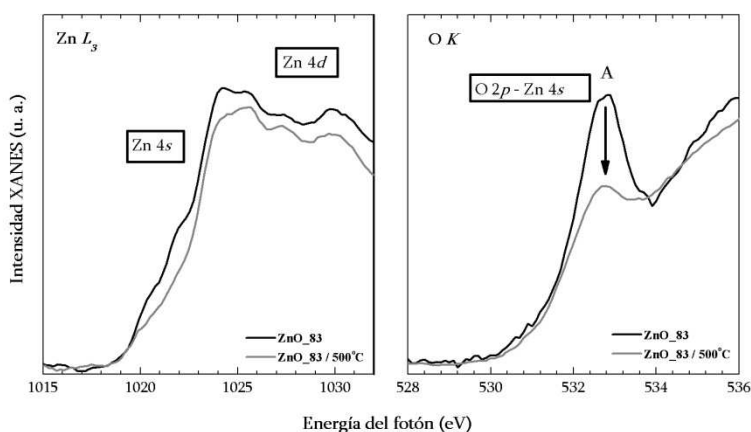


Figura 3.18. Espectros XANES de los bordes Zn $L_{3,2}$ y O K aumentados en la zona de interés de la muestra ZnO_83 antes y después de ser sometida a un tratamiento térmico.

Como puede observarse, cuanto mayor es la intensidad del pico *A*, mayor es la densidad de estados 4s y 4d del Zn debido a la presencia de defectos en muestras que no han sido calentadas posteriormente al depósito. Por lo tanto la cristalización del ZnO provocada por el calentamiento está seguida de una disminución en la intensidad del pico *A* y de la intensidad de la absorción en el borde L_3 del Zn.

En conclusión, las medidas de XANES apoyan la mejora de la calidad cristalina del ZnO, causada por el tratamiento térmico post-depósito, que se observó en los resultados de DRX y sugieren además, que la incorporación de oxígeno en forma molecular es la responsable de la reducción de la calidad cristalina en muestras no estequiométricas con exceso de oxígeno.

3.6. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito en primer lugar las condiciones experimentales para el crecimiento de películas delgadas de ZnO mediante *sputtering* magnetrón reactivo a temperatura ambiente. La caracterización exhaustiva realizada a una serie de muestras de ZnO crecidas utilizando presiones de oxígeno variables ha permitido establecer un control a través de este parámetro del proceso sobre la composición química, obtenida mediante medidas RBS, la cristalinidad estudiada por DRX y la morfología de las películas, observada por SEM y TEM. De esta manera se ha encontrado que el ZnO con la composición más cercana a la estequiométrica ($\text{Zn/O} = 1/1$) se obtiene utilizando una presión parcial de oxígeno de 20 %. Por debajo y por encima de este valor, se obtienen composiciones con defecto y con exceso de oxígeno, respectivamente.

Cada tipo de estequiometría conduce a un grado de cristalinidad distinto estableciéndose así una presión de oxígeno adecuada para la que, a temperatura ambiente, se obtiene la mejor calidad cristalina coincidiendo esta presión óptima con la empleada para la obtención de ZnO estequiométrico, es decir 20 %. En estas condiciones el material presenta un crecimiento muy orientado en la dirección (002) perpendicular a la superficie del sustrato con una distancia interplanar y un parámetro de red c en concordancia con los de referencia para un cristal puro de ZnO. Un análisis morfológico de muestras de ZnO de espesores comparables y crecidas con tres presiones de oxígeno diferentes confirma estos resultados observándose un crecimiento más texturizado en películas de ZnO estequiométricas.

Se realizó un estudio más detallado del efecto del espesor sobre la cristalinidad de las muestras de ZnO variando el espesor entre 100 y 1900 nm para una presión de oxígeno fija de 20%. Los resultados muestran una dependencia importante de la calidad de las capas con el espesor obteniéndose el mayor grado de texturización y de tamaños de grano de la orientación (002) en recubrimientos con espesores comprendidos entre 300 y 1000 nm.

El análisis complementario mediante DRX en configuración θ - 2θ ha permitido confirmar la buena calidad de las películas de ZnO observada mediante medidas en incidencia rasante, con una orientación preferencial muy definida (002) que puede ser obtenida utilizando un 20 % de presión relativa de oxígeno en el crecimiento o, para otras presiones empleadas, con un tratamiento térmico a posteriori.

Mediante un estudio comparativo de la estructura de enlace a través de la técnica XANES entre muestras crecidas con diferentes presiones parciales de oxígeno y posteriormente calentadas a diferentes temperaturas se ha podido establecer una relación entre el exceso de oxígeno incorporado en muestras no estequiométricas y el grado de cristalinidad de las mismas. Se ha comprobado así que este exceso de oxígeno se incorpora en forma de oxígeno molecular explicando la pérdida de cristalinidad observada cuando las muestras se crecen con presiones de oxígeno por encima del 20 %.

Los resultados obtenidos en este capítulo en cuanto a la preparación y caracterización de capas de ZnO como material base estudiado dentro de esta tesis han sido de vital importancia en el desarrollo de todo el trabajo posterior descrito en esta memoria. A pesar de ser el ZnO un compuesto ampliamente estudiado, la caracterización básica del mismo así como las condiciones experimentales idóneas para un control de su crecimiento han servido para optimizar el proceso de depósito de capas de ZnO con titanio incorporado (capítulo 4 de esta tesis) y del crecimiento de este material sobre sustratos nanoestructurados de alúmina porosa (capítulo 6). Además, la información obtenida de este análisis será utilizada para establecer relaciones entre las propiedades químicas y estructurales de las capas de ZnO y las propiedades ópticas analizadas en el capítulo 5 de esta tesis.

3.7. Referencias

- [1] W. Hirshwald, P. Bonasewicz, L. Ernst, M. Grade, D. Hofmann, S. Krebs, R. Littbarski, G. Neumann, M. Grunze, D. Kolb, H.J. Schulz, *Current Topics in Materials Science*, Amsterdam, 1981.
- [2] M. Berginski, J. Hußpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 074903.
- [3] E. Fortunato, D. Brida, I. Ferreira, H. Águas, P. Nunes, R. Martins, *Thin Solid Films* 383 (2001) 310–313.
- [4] L.-Y. Lin, M.-C. Jeong, D.-E. Kim, J.-M. Myoung, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2547–2552.
- [5] D. Look, D. Reynolds, J. Sizelove, R. Jones, C. Litton, G. Cantwe, *Solid State Communications* 105 (1998) 399–401.
- [6] J.C. Johnson, H.-J. Choi, K.P. Knutsen, R.D. Schaller, P. Yang, R.J. Saykally, *Nature Materials* 1 (2002) 106–10.

- [7] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* 292 (2001) 1897–9.
- [8] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, a. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Applied Physics Letters* 72 (1998) 3270.
- [9] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin Solid Films* 366 (2000) 107–110.
- [10] X.W. Sun, H.S. Kwok, *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 408.
- [11] S.-W. Kim, S. Fujita, S. Fujita, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 5036.
- [12] M.B. Assouar, O. Elmazria, R.J. Rioboo, F. Sarry, P. Alnot, *Applied Surface Science* 164 (2000) 200–204.
- [13] X. Lu, H. Zhang, Y. Ni, Q. Zhang, J. Chen, *Biosensors & Bioelectronics* 24 (2008) 93–8.
- [14] L.-H. Zhao, J. Zhang, S.-Q. Sun, *Journal of Luminescence* 132 (2012) 2595–2598.
- [15] W. Zhao-yang, H. Li-zhong, Z. Jie, S. Jie, W. Zhi-jun, *Vacuum* 78 (2005) 53–57.
- [16] K. Sakurai, M. Kanehiro, K. Nakahara, T. Tanabe, S. Fujita, S. Fujita, *Journal of Crystal Growth* 209 (2000) 522–525.
- [17] S. a. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *Journal of Applied Physics* 84 (1998) 2287.
- [18] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, H. Watanabe, *Journal of Crystal Growth* 214 (2000) 77–80.
- [19] W. Tang, D.C. Cameron, *Thin Solid Films* 238 (1994) 83–87.
- [20] E. Mirica, G. Kowach, H. Du, *Crystal Growth & Design* 4 (2004) 157–159.
- [21] S. Youssef, P. Combette, J. Podlecki, R. Al Asmar, a. Foucaran, *Crystal Growth & Design* 9 (2009) 1088–1094.
- [22] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Crystal Research and Technology* 35 (2000) 1193–1202.
- [23] Y. Gao, M. Nagai, *Langmuir* 22 (2006) 3936–40.
- [24] D. Song, A.G. Aberle, J. Xia, *Applied Surface Science* 195 (2002) 291–296.
- [25] E. Forníés, R.E. Galindo, O. Sánchez, J.M. Albella, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6047 – 6053.
- [26] R. Escobar Galindo, R. Gago, D. Duda, C. Palacio, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (2010) 2725–40.
- [27] WebElements: The Periodic Table on the Web, [Http://www.webelements.com/](http://www.webelements.com/), n.d.

- [28] J.J. Chen, Y. Gao, F. Zeng, D.M. Li, F. Pan, *Applied Surface Science* 223 (2004) 318–329.
- [29] Y.-C. Lee, S.-Y. Hu, W. Water, K.-K. Tiong, Z.-C. Feng, Y.-T. Chen, J.-C. Huang, J.-W. Lee, C.-C. Huang, J.-L. Shen, M.-H. Cheng, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 148–152.
- [30] R. Kumar, N. Khare, V. Kumar, G.L. Bhalla, *Applied Surface Science* 254 (2008) 6509–6513.
- [31] J.A. Floro, S.J. Hearne, J.A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S.C. Seel, C. V. Thompson, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 4886.
- [32] R.L. Ludwig, *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlín, 1984.
- [33] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved* 28 (4) (1969) 653.
- [34] C. Jagadish, S.J. Peraton, *Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Oxford, 2006.
- [35] L. Wu, Y. Wu, W. Lü, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 28 (2005) 76–82.
- [36] D. Djouadi, A. Chelouche, A. Aksas, M. Sebais, *Physics Procedia* 2 (2009) 701–5.
- [37] P. Gupta, V.L. Colvin, S.M. George, *Physical Review B* 37 (1988) 8234–43.
- [38] R.F. Bunshah, *Deposition Technologies for Films and Coatings: Developments and Applications*, New Jersey, 1982.
- [39] A.P. Singh, R. Kumar, P. Thakur, N.B. Brookes, K.H. Chae, W.K. Choi, *Journal of Physics. Condensed Matter* 21 (2009) 185005.
- [40] C. Persson, C.L. Dong, L. Vayssieres, a. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, J. Nordgren, C.L. Chang, a. Ferreira da Silva, J.-H. Guo, *Microelectronics Journal* 37 (2006) 686–689.
- [41] J.H. Guo, L. Vayssieres, C. Persson, R. Ahuja, B. Johansson, J. Nordgren, *Journal of Physics. Condensed Matter* 14 (2002) 6969–74.
- [42] D.S. Ginley, C. Bright, *MRS Bulletin* 25 (2000) 15.
- [43] F.M.. Groot, M. Grioni, J.C. Fuggle, J. Guijssen, G.A. Sawatzky, H. Petersen, *Physical Review B* 40 (1989) 5715–23.
- [44] W. Yan, Z. Sun, Q. Liu, Z. Li, Z. Pan, J. Wang, S. Wei, D. Wang, Y. Zhou, X. Zhang, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 062113.
- [45] D.A. Outka, J. Stöhr, W. Jark, P. Stevens, J. Solomon, R.J. Madix, *Physical Review B* 35 (1987) 4119–22.
- [46] C.M. Kim, H.S. Jeong, E.H. Kim, *Surface Science* 459 (2000) 457–461.

- [47] R. Gago, I. Jiménez, I. García, J.M. Albella, *Vacuum* 64 (2002) 199–204.

CAPÍTULO 4

Preparación y caracterización de láminas delgadas de ZnO con titanio incorporado

4.1. Introducción

El dopaje con metales de transición y la formación de óxidos mixtos son dos mecanismos ampliamente estudiados con el propósito de mejorar las propiedades intrínsecas de los óxidos binarios [1–3]. En particular, ambos procedimientos han sido decisivos en el espectacular incremento de las aplicaciones basadas en películas delgadas óxido de zinc (ZnO) y óxido de titanio (TiO₂)

Las aplicaciones derivadas de ZnO dopado con metales en dispositivos optoelectrónicos incluyen las células solares fotovoltaicas, monitores de pantalla plana, fotodetectores, sensores de gases y diodos de emisión de luz [4–6]. La mayoría de trabajos previos sobre películas de ZnO dopado focalizan sus investigaciones en el dopaje con elementos del grupo III y en particular, los cationes trivalentes de los elementos Al, Ga e In se han usado frecuentemente en la mejora de la conductividad tipo *n* de las películas de ZnO [7–12]. El estudio de las películas de ZnO dopadas con Al (AZO) han despertado un gran interés para su aplicación como recubrimiento conductor transparente porque compite con el óxido de estaño con indio (ITO) como el TCO (*Transparent Conductive Oxide*) más ampliamente estudiado y usado [7]. Mientras que el ITO presenta muy altas prestaciones por su elevada transparencia, baja resistividad y buena estabilidad química, la gran abundancia de los constituyentes y el bajo coste del AZO le convierten en un óptimo sustituto especialmente al ser sus propiedades ópticas y eléctricas comparables a las del ITO. Sin embargo, existen pocos estudios enfocados a la utilización de dopantes cuadrivalentes como el titanio, que posee una valencia más que los cationes trivalentes y puede proporcionar dos electrones libres por cada átomo para mejorar la conductividad del ZnO. En concreto, el catión Ti⁴⁺ posee un radio iónico de 75 pm, que es ligeramente

inferior al radio del Zn^{2+} (88 pm) por lo que puede incorporarse intersticialmente y actuar como un dador de electrones en películas de ZnO [13–17]. La posibilidad de usar películas de ZnO dopadas con Ti (TZO) como alternativa viable al AZO, será uno de los objetivos de este capítulo de la tesis.

Por otro lado también han sido objeto de atención los óxidos mixtos de Zn y Ti para ser utilizados como materiales dieléctricos [18]. Dentro del sistema ZnO-TiO₂ existen tres compuestos distintos que incluyen ZnTiO₃ con estructura hexagonal tipo ilmenita, Zn₂TiO₄ con estructura química tipo espinela, y Zn₂Ti₃O₈ con estructura de espinela. Los nanocompuestos de óxido mixto ZnO/TiO₂ también presentan una fuerte interacción química y física con diferentes especies adsorbidas por lo que este material ha sido extensamente estudiado para ser usado como sensor de gases [19, 20], recubrimientos antirreflejantes en células solares [21, 22], en aplicaciones fotocatalíticas y de materiales auto-limpiables [23] y, más recientemente como candidatos prometedores a materiales dieléctricos de alta frecuencia [24, 25].

A pesar de los numerosos estudios efectuados individualmente en sistemas TZO y ZnO-TiO₂ existe un déficit de trabajos sistemáticos para entender más profundamente el mecanismo de incorporación de Ti en la estructura del ZnO bien como dopante o bien formando un óxido mixto. Más concretamente, uno de los retos tecnológicos de la actualidad es la explicación de este mecanismo en películas ultrafinas y nanoestructuradas debido a la dependencia electrónica y óptica con el tamaño de partícula del material.

Diversas técnicas de crecimiento han sido utilizadas para la preparación de películas de ZnO con Ti incorporado incluyendo la deposición química en fase vapor (CVD) utilizando órgano-metálicos como precursores [26], sol-gel [27] y *sputtering* magnetrón [27–30]. Dentro de estos métodos, la técnica de *sputtering* magnetrón es una de las más atractivas debido, entre otras ventajas, a su alto nivel de limpieza, su viabilidad para crecer sobre diferentes tipos de sustratos el material y la buena adherencia de las películas crecidas al sustrato. Existen numerosos trabajos sobre la preparación de las películas dopadas de ZnO mediante *sputtering* magnetrón utilizando cátodos mixtos cerámicos ZnO:M (M= Al, Ga, Ti, etc.) [31–33]. Mediante este tipo de preparación el nivel de dopado del ZnO viene limitado por la estequiometría del blanco mixto. La deposición por co-*sputtering* reactivo no es un procedimiento muy habitual en el crecimiento de este tipo de películas, sin embargo permite un fácil control de la

composición del material crecido a través de las potencias suministradas individualmente a cada cátodo.

En el presente capítulo se presentan resultados para la preparación de películas delgadas de Zn-Ti-O mediante *sputtering* reactivo utilizando ambas alternativas: a) blanco mixto metálico de Zn:Ti con una relación de composición 97/3 y b) *co-sputtering* de dos blancos independientes de Zn y Ti. En la sección 4.2 se describen experimentalmente ambas configuraciones. Posteriormente, en la sección 4.3 se realiza una caracterización composicional por RBS y estructural por DRX de las muestras crecidas a partir del blanco mixto utilizando diferentes presiones parciales de oxígeno y con espesores de 200 nm para poder realizar una comparación con películas de ZnO del mismo espesor estudiadas en el capítulo 3 de esta tesis. El estudio de las películas de Zn-Ti-O depositadas por *co-sputtering* se divide a su vez en dos secciones en función de los espesores de las muestras crecidas y de la caracterización realizada. En la sección 4.4 se describe la preparación de películas de Zn-Ti-O con espesores en torno a 200 nm para poder llevar a cabo una caracterización estructural comparable a la efectuada en las muestras de ZnO crecidas en el capítulo anterior y las de Zn-Ti-O crecidas con el blanco mixto. El objetivo principal ha sido establecer una correlación entre la composición, en términos de concentración de Ti incorporado en las muestras, la estructura cristalina y, finalmente, su respuesta óptica (capítulo 5 de esta tesis). En la sección 4.5 las muestras han sido crecidas bajo las mismas condiciones experimentales, pero con espesores considerablemente inferiores, entre 10 y 40 nm, con el propósito de obtener láminas ultra-finas de Zn-Ti-O. El interés de películas de espesores tan reducidos reside en su posible aplicación tecnológica en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, células solares o sensores. El análisis por XANES ha permitido establecer la relación entre la estructura de enlace presente para cada concentración de Ti y el comportamiento óptico de la muestra, estudiado en el capítulo 5 de esta tesis.

4.2. Descripción experimental

Para la incorporación de Ti en películas de ZnO se han empleado dos configuraciones de *sputtering* magnetrón reactivo que se describen a continuación:

Configuración cátodo mixto

En esta configuración se ha utilizado un único cátodo de *sputtering* magnetrón con un blanco metálico mixto de Zn/Ti en una proporción 97/3. La potencia suministrada al magnetrón de *sputtering* ha sido de 100 W y la presión parcial de oxígeno en la mezcla de gases (Ar + O₂) se ha variado en $p_{O_2} = 10, 20$ y 30 % manteniendo el flujo de gas total en 30 sccm. El crecimiento se realizó con los sustratos a temperatura ambiente, durante un tiempo de depósito fijo de 20 minutos y, a partir del espesor medido por perfilometría, se ha calculado la velocidad de depósito para cada caso, representada en la figura 4.1.

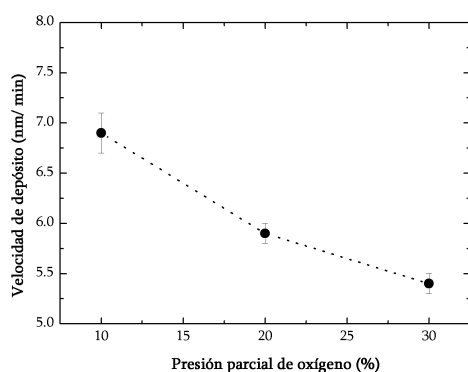


Figura 4.1. Variación de la velocidad de depósito de capas de Zn-Ti-O crecidas a partir de un blanco compuesto en función de la presión parcial de oxígeno utilizada.

Utilizando una $p_{O_2} = 10$ % la velocidad de crecimiento de la capa es de 7 nm/min y ésta decrece progresivamente hasta 5.4 nm/min para la presión de oxígeno más alta utilizada de 30 %. Una vez determinada la velocidad de crecimiento, se depositaron muestras de 200 nm de espesor, con el objetivo de comparar con las muestras de ZnO descritas en el capítulo 3 de esta tesis. Las muestras fueron crecidas, tanto en sustratos de silicio cuyos resultados de la caracterización composicional y estructural se muestran en la sección 4.3., como en sustratos de vidrio, para realizar las medidas de transmitancia óptica detalladas en el capítulo 5.

Configuración *co-sputtering*

En este caso los dos magnetrones de *sputtering* evaporan material al mismo tiempo (*co-sputtering*) situándose en uno un blanco de Zn y otro un blanco de Ti, con purezas 99.99 % y 99.995 %, respectivamente. Con el fin de realizar posteriormente un estudio comparativo con las muestras de ZnO (descritas en el capítulo 3) se han

mantenido los parámetros de depósito en los mismos valores utilizados ($p_{o_2} = 20\%$ y 30 sccm de flujo total de gases).

Se depositó una serie de muestras en las que la potencia suministrada al blanco de Zn (P_{Zn}) se mantuvo constante en 100 W y se fue aumentando la potencia del blanco de Ti (P_{Ti}) desde 0 hasta 120 W. Alternativamente, se preparó otra serie en la que P_{Ti} se mantuvo constante en 100 W y se varió P_{Zn} desde 0 hasta 100 W. Los tiempos de depósito se ajustaron para obtener espesores en torno a los 200 nm. En otra serie de experimentos, los tiempos se redujeron para obtener láminas ultrafinas con espesores comprendidos entre 10 y 40 nm.

La configuración del equipo con el que se crecen las muestras presenta ciertas limitaciones para el proceso de *co-sputtering* ya que los cátodos están situados perpendicularmente a la muestra de la forma en que se muestra en la figura 4.2 y no se permite la orientación de los cátodos de manera que los haces de partículas provenientes de cada uno de ellos converjan en la posición del sustrato.

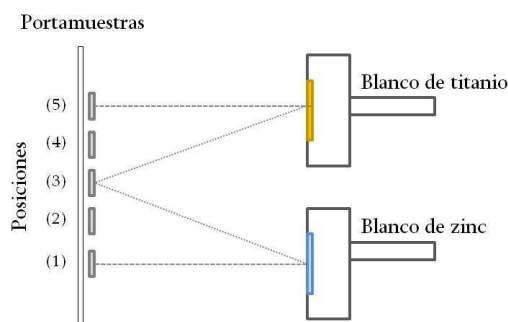


Figura 4.2. Posibles posiciones de las muestras con respecto a los magnetrones de sputtering.

Ha sido por tanto necesario realizar una calibración de la posición de los sustratos con respecto a cada uno de los magnetrones con el fin de determinar aquella posición en la que el proceso de *co-sputtering* fuera más efectivo, incorporándose en la muestra cantidades controlables de cada uno de los materiales evaporados, Zn y Ti. Existen varias posiciones posibles en las que situar los sustratos a lo largo de la superficie del portamuestras (ver figura 4.2), pudiéndolos colocar directamente enfrentados al blanco de Zn (posición 1), al blanco de Ti (5), en posición equidistante (3), o en posiciones intermedias (2) y (4). Dependiendo de su localización, el sustrato estará más o menos expuesto al haz de partículas evaporadas por cada uno de los cátodos. El rendimiento de *sputtering* (también conocido como *sputtering yield*) del Zn es casi 10 veces mayor que las del Ti [34] por lo que, para un tiempo determinado en una posición equidistante

entre ambos blancos (posición 3), llegará más concentración de partículas procedentes del blanco de Zn que del blanco de Ti. Por este motivo, se ha realizado un estudio del efecto de la distancia angular (distancia del sustrato a cada uno de los cátodos) en la velocidad de depósito del ZnO y del TiO₂ de manera independiente (utilizando un solo magnetrón) para conocer la velocidad de depósito para cada material en cada una de las posiciones.

En todos los experimentos se ha mantenido constante tanto la presión relativa de oxígeno ($p_{O_2} = 20 \%$) como la potencia suministrada a cada cátodo (100 W). De esta forma, se han crecido muestras patrón de ZnO y de TiO₂ para cada una de las posiciones depositando ZnO durante 7 minutos y TiO₂ durante 2 horas. Los espesores medidos de las muestras así obtenidas se detallan en la tabla 4.I.

Tabla 4.I. Espesores de ZnO y TiO₂ obtenidos en cada posición del sustrato en el portamuestras.

Posición	1	2	3	4	5
Espesor ZnO (nm)	332±6	301±6	256±2	216±6	19±3
Espesor TiO ₂ (nm)	-	-	-	-	18±1

La única muestra de TiO₂ que pudo ser medida mediante perfilometría fue la situada en la posición (5) (directamente enfrentada al Ti) con un espesor de ~20 nm (velocidad de depósito de 0.2 nm/min). Sin embargo, como se ve en la figura 4.3, donde se representa la variación de la velocidad de depósito para cada material en función de la colocación del sustrato en el portamuestras, es posible medir el espesor de ZnO obtenido en todas las posiciones, incluso en la más alejada del blanco de Zn, posición (5), estimándose su espesor en 19 ± 3 nm con una velocidad de depósito de 3 nm/min, esto es, 15 veces mayor que la del TiO₂.

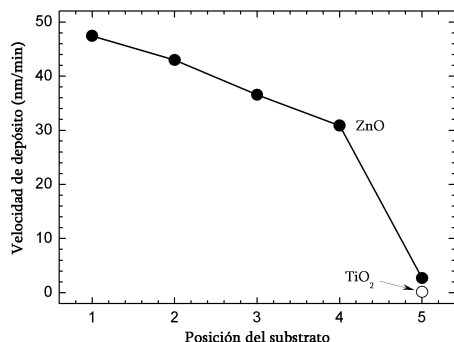


Figura 4.3. Variación de la velocidad de depósito del ZnO y del TiO₂ en función de la colocación del sustrato con respecto a los blancos.

Posteriormente se realizaron experimentos de *co-sputtering* en las 5 posiciones anteriormente citadas utilizando los dos magnetrones simultáneamente, aplicando potencias de 100 y 10 W a los cátodos de Zn y Ti, respectivamente durante 7 minutos. Se utilizó la mínima potencia posible en el cátodo de Ti para obtener así la menor cantidad posible de Ti incorporado. Medidas de RBS demostraron que solamente se incorporó Ti en la muestra colocada en la posición (5). Por tanto, todos los experimentos detallados en este capítulo en las secciones 4.4 y 4.5 han sido realizados situando la muestra en la posición enfrentada directamente al blanco de Ti como se observa en la figura 4.4.

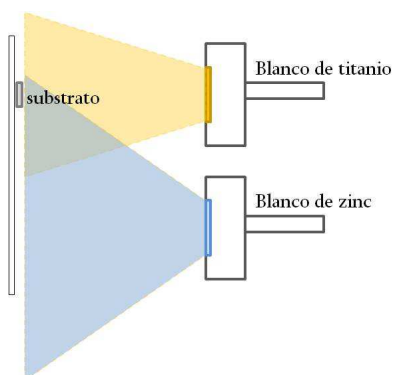


Figura 4.4. Situación de la muestra con respecto a los magnetrones de sputtering.

4.3. Crecimiento de películas delgadas de Zn-Ti-O a partir de un blanco compuesto

En la tabla 4.II se incluyen las condiciones experimentales empleadas para el crecimiento de láminas delgadas de ZnO con Ti incorporado a partir de un blanco compuesto Zn/Ti junto con los espesores obtenidos y las composiciones extraídas de las medidas de RBS. La caracterización realizada a estas muestras (RBS y DRX) se expone a continuación.

Tabla 4.II. Composición y densidad de las muestras de Zn-Ti-O, crecidas a partir de un blanco compuesto, calculada por RBS. El error en la composición fue estimado en un 1 % at.

Muestra	p_{O_2} (%)	Espesor (nm)	Velocidad de depósito (nm/min)	RBS (% at.)			Densidad, ρ (g/cm ³)
				Ti	Zn	O	
ZnO	20	199 \pm 5	38.0	-	48	52	5.6
ZnTiO_10	10	194 \pm 3	7	2.2	45	53	5.5
ZnTiO_20	20	204 \pm 2	6	2.2	45	53	5.3
ZnTiO_30	30	203 \pm 3	5	2.2	43.5	54.5	5.2

4.3.1. Composición química

La composición química de las muestras crecidas se determinó a partir del ajuste de las medidas realizadas por RBS mediante el programa RBX (capítulo 2). En la figura 4.5 se muestra a modo de ejemplo uno de los espectros experimentales obtenidos, y su simulación, correspondiente a una muestra crecida con $p_{O_2} = 20\%$. La zona de energías comprendida entre 2000 y 2500 keV se magnifica en un zoom (x20) para observar mejor la señal de los metales. Se incluye además un espectro de una muestra de referencia de ZnO con fines comparativos. En el ajuste se asumió una única capa de Zn-Ti-O sobre un sustrato de silicio, y el espesor introducido para realizar la simulación fue el medido por perfilometría obteniendo de esta manera un buen ajuste entre ambos espectros, el experimental y el simulado. Esto indica la presencia de una intercara abrupta entre la película y el sustrato sobre el que se deposita además de una composición homogénea a lo largo del espesor.

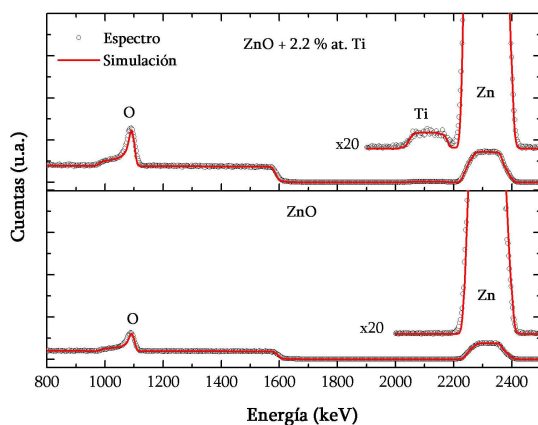


Figura 4.5. Espectros RBS (experimentales y simulados) de una película de ZnO con Ti incorporado crecida a partir de un blanco mixto (panel superior). Se adjunta (panel inferior) un espectro de una muestra patrón de ZnO con fines comparativos. Se incluye un zoom (x20) donde aparecen las señales de los elementos metálicos.

La densidad de estos recubrimientos de Zn-Ti-O crecidos con p_{O_2} variable (ver tabla 4.II) ha sido calculada a partir de las concentraciones elementales obtenidas para cada muestra observándose una disminución de la misma conforme aumenta la incorporación de oxígeno en la capa desde 5.5 g/cm^3 hasta 5.2 g/cm^3 .

En la figura 4.6 se representa la variación de concentración de cada uno de los elementos que constituyen las capas para cada presión de oxígeno utilizada. La incorporación de Ti en estas muestras crecidas con presión parcial de oxígeno variable se

mantiene en una concentración de 2.2 % at., independientemente de la presión parcial de oxígeno utilizada. Esta concentración supone una relación Ti/Zn ligeramente superior ($\text{Ti/Zn} \approx 0.05$) a la estequiometría original del blanco mixto ($\text{Ti/Zn} = 0.03$). Las concentraciones de Zn y O también se mantienen constantes con la p_{O_2} , observándose tan sólo un ligero aumento del oxígeno en la capa de 53 a 54.5 % at. para el caso de $p_{\text{O}_2} = 30$ % (aunque esta variación está prácticamente en el límite de detección del RBS). Por tanto mediante el uso de un blanco mixto no es posible variar el nivel de dopado metálico de las láminas de ZnO, estando éste limitado por la estequiometría original del blanco [35].

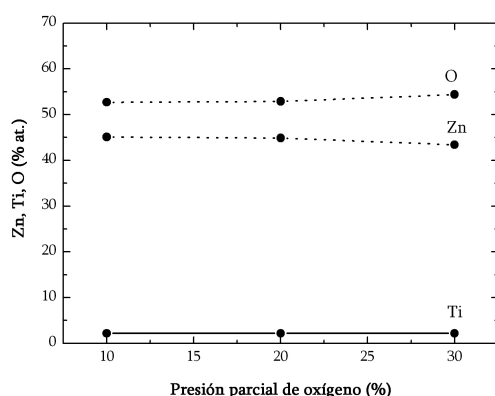


Figura 4.6. Variación de la concentración de Zn, O y Ti en muestras de Zn-Ti-O crecidas a partir de un blanco compuesto de Zn y Ti en función de la presión parcial de oxígeno utilizada.

4.3.2. Caracterización estructural

La estructura cristalina de los recubrimientos de ZnO con Ti incorporado crecidas a partir de un blanco mixto de Zn y Ti se analizó por DRX en incidencia rasante (ver figura 4.7). Junto con los difractogramas de las películas de Zn-Ti-O se incluye uno correspondiente a una película de ZnO crecida con una $p_{\text{O}_2} = 20$ % y con un espesor comparable.

Como ya se ha analizó en el capítulo 3, la muestra de ZnO presenta una estructura tipo wurtzita típica de este material, con carácter policristalino y con una orientación preferencial (002). Las muestras crecidas con un 2.2 % at. de Ti incorporado también poseen una estructura de este tipo aunque la orientación (002) no es preferente, de tal manera que existe una competencia entre los planos (002) y (103). La relación de intensidades entre sus correspondientes picos de difracción (I_{002}/I_{103}) va aumentando desde 0.58 hasta 11 conforme se incrementa la p_{O_2} empleada durante el depósito.

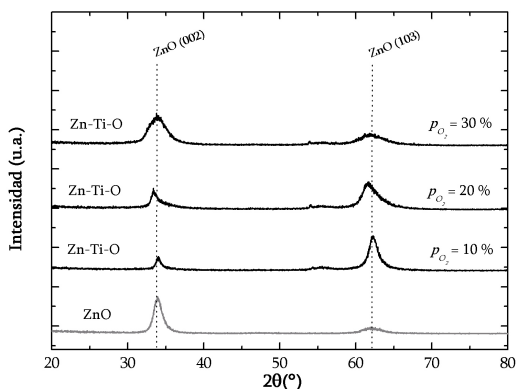


Figura 4.7. Difractogramas de DRX de muestras de Zn-Ti-O crecidas a partir de un blanco compuesto de Zn y Ti junto con un difractograma para una muestra de ZnO de referencia.

Estos resultados indican que aunque la cantidad de Ti que se incorpora en las películas de ZnO es constante, la presión parcial oxígeno empleada en el crecimiento de las mismas ejerce un efecto sobre la calidad de las películas, de tal forma que a mayores presiones de oxígeno se consigue aumentar la orientación de crecimiento del material en la dirección perpendicular a la superficie del sustrato.

En resumen, mediante el uso de un blanco mixto Zn/Ti se obtienen películas dopadas y orientadas en la dirección (002) con una incorporación constante de Ti independientemente de la presión parcial de oxígeno utilizada en el depósito. Por tanto para realizar un estudio sistemático del efecto que tiene una incorporación progresiva de Ti en las películas de ZnO sobre sus propiedades estructurales y ópticas, el uso de una configuración de *co-sputtering* parece ser el procedimiento más adecuado.

4.4. Depósito de películas delgadas de Zn-Ti-O (~ 200 nm) por *co-sputtering*

Una de las ventajas de la configuración en *co-sputtering* reside en la posibilidad de variar la potencia de cada uno de los cátodos de manera independiente. De esta forma se puede controlar la incorporación de Ti en las películas de ZnO. A tal efecto se prepararon dos series de muestras. En la primera se depositaron muestras en las que la potencia suministrada al blanco de Zn (P_{Zn}) se mantuvo constante en 100 W y se fue aumentando la potencia del blanco de Ti (P_{Ti}) desde 0 hasta 100 W. En la segunda serie la P_{Ti} se mantuvo constante en 100 W y se varió P_{Zn} desde 0 hasta 100 W. En todos los experimentos el tiempo de depósito fue de 10 minutos. Una vez calculada la velocidad de depósito para cada caso, se preparó una serie de muestras con espesores en torno a

200 nm (a excepción de dos muestras, ver tabla 4.III *). En la tabla 4.III se presenta un resumen de las características de las muestras obtenidas junto con las condiciones de crecimiento y la composición y densidad para cada caso obtenidas por RBS.

Tabla 4.III. Composición y densidad de las muestras de Zn-Ti-O calculada por RBS. El error en la composición fue estimado en un 1 % at.

Muestra	P _{Zn} (W)	P _{Ti} (W)	Espesor (nm)	Velocidad de depósito (nm/min)	Composición (% at.)			Densidad, ρ (g/cm ³)
					Ti	Zn	O	
ZnO		0	199±5	38.0	-	48	52	5.6
Zn/Ti-100/10	100	10	197±5	12.0	<0.9	45.9	53.9	4.6
Zn/Ti-100-60		60	200±9	11.3	0.9	44.9	54.3	4.5
Zn/Ti-100/100		100	200±7	11.7	1.2	43.5	55.3	4.2
Zn/Ti-60/100	60		207±3	2.1	4.1	40.8	55.1	4.8
Zn/Ti-10/100	10	100	57±2*	0.5	18.2	17.7	64.1	3.6
TiO ₂	0		18±2	0.3	30.8	-	69.2	3.8

*Las muestras Zn/Ti-10/100 y TiO₂ se crecieron durante 2 horas obteniéndose espesor inferiores con respecto al resto debido a sus bajas velocidades de depósito (0.5 y 0.2 nm/min, respectivamente)

4.4.1. Composición química mediante RBS

La composición química de las muestras crecidas se determinó a partir del ajuste de las medidas realizadas por RBS mediante el programa RBX (capítulo 2). En la figura 4.8 se muestran los espectros experimentales obtenidos y los resultantes de las simulaciones de las muestras crecidas en las dos series de experimentos descritas anteriormente, mostrándose además espectros de dos muestras de referencia de ZnO y TiO₂ con fines comparativos. Junto con cada espectro se adjunta un zoom (x20) de la zona de energías entre 2000 y 2500 keV para observar mejor la señal de los metales, en particular las bajas concentraciones de Ti. En los ajustes se asumió una única capa de Zn-Ti-O sobre un sustrato de silicio, y considerando el espesor de las capas obtenido por perfilometría se obtuvieron las composiciones elementales y densidades mostradas en la tabla 4.III. Se puede ver como entre ambos espectros, experimental y simulado, hay un excelente ajuste, que ha sido obtenido sin necesidad de añadir subcapas entre el sustrato y la película. Esto indica una buena calidad de la intercara sustrato-lámina (al menos hasta la resolución de la técnica estimada en unos 5 nm) y confirma que la composición de la lámina es homogénea a lo largo de todo el espesor.

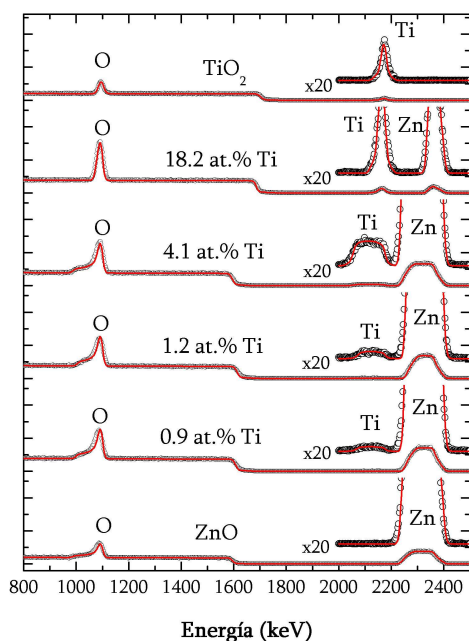


Figura 4.8. Espectros RBS (experimentales y simulados) de películas de ZnO con diferente concentración de Ti incorporado. Se adjuntan espectros de muestras patrón de ZnO y TiO₂ con fines comparativos. Se incluye un zoom (x20) para cada espectro de la zona de energías donde aparecen las señales de los elementos metálicos.

Con respecto a la densidad de las muestras crecidas, en general se produce una disminución de la misma en comparación con la muestra patrón de ZnO (5.6 g/cm³) conforme aumenta la incorporación de Ti, aproximándose de esta forma al valor de la densidad obtenido para la muestra patrón de TiO₂ (3.8 g/cm³). Es posible obtener un ajuste preciso por RBX para muestras tanto con altos (18 % at.) como bajos (1 % at.) niveles de Ti. El espectro RBS de la muestra crecida con una relación de potencias $P_{Zn}/P_{Ti} = 100/10$ no se ha añadido a la figura porque para este caso, aunque se aprecia una pequeña señal de Ti, su cuantificación está en el límite de precisión de la técnica. No obstante este hecho nos indica que existe presencia de Ti en la muestra pero que su contenido es inferior al 0.9 % at. (mínima cantidad detectada y cuantificada).

La gráfica de la figura 4.9 representa la variación de la composición de las películas de Zn-Ti-O en función de la potencia aplicada a los cátodos de Zn y Ti para $P_{Ti} = 100$ W y $P_{Zn} = 100$ W, respectivamente. De acuerdo con los datos de la tabla 4.III en las muestras depositadas con una potencia fija, $P_{Ti} = 100$ W, el contenido en Ti decrece abruptamente desde 30.8 % at. (muestra de TiO₂) hasta 1.2 % at. conforme se aumenta la potencia en el Zn. En el caso de las muestras depositadas con una potencia constante del cátodo de Zn, $P_{Zn} = 100$ W, el contenido de Ti aumenta de manera lineal, pero muy lentamente desde 0 (muestra de ZnO) a 1.2 % at., a medida que se incrementa la potencia en el Ti.

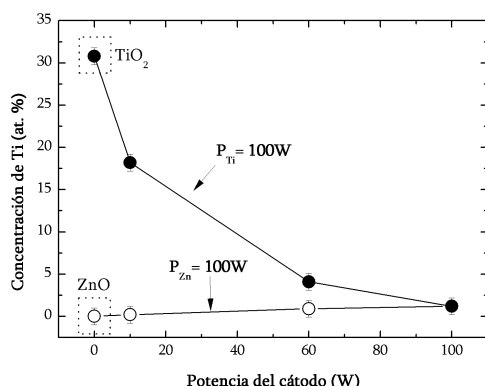


Figura 4.9. Variación de la concentración de Ti en las muestras en función de la potencia del cátodo de Zn y Ti para una potencia fija de Ti y de Zn de 100 W.

De acuerdo con los resultados obtenidos, en nuestras condiciones, la máxima concentración de Ti incorporado en las películas de ZnO que es posible conseguir es de un 18 % at., aplicando la máxima potencia al cátodo de Ti (100 W) y la mínima al de Zn (10 W).

4.4.2. Caracterización estructural mediante DRX

La estructura cristalina de las películas de Zn-Ti-O de 200 nm de espesor se ha estudiado por difracción de rayos X en incidencia rasante (0.7°) y a temperatura ambiente. La figura 4.10 muestra los difractogramas obtenidos para la secuencia de muestras detalladas en la tabla 4.III.

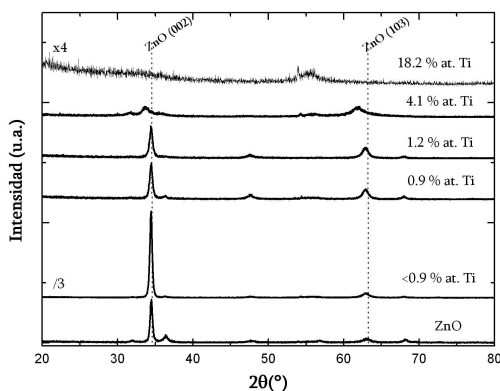


Figura 4.10. Difractogramas de rayos X de las películas de Zn-Ti-O con diferente concentración de Ti. La señal de la muestra con contenido en Ti <0.9 está dividida entre 3 y la de la muestra con un 18.2 % at. Ti multiplicada por 4 con fines comparativos.

La muestra de ZnO crecida como referencia presenta una estructura wurtzita típica de este material, con carácter policristalino y con una orientación preferencial (002). La muestra depositada con la mínima potencia aplicada al cátodo de Ti (10 W), y para la

cual se estimó una concentración de Ti < 0.9 % at., presenta un pico centrado en la posición de difracción para el plano (002) del ZnO con una intensidad muy superior a la obtenida para la muestra de ZnO de referencia (nótese que la intensidad del espectro se ha dividido entre un factor 3). Estos resultados indican que el Ti se está incorporando como dopante en el interior de la red del ZnO mejorando de manera notable la cristalinidad de la muestra dopada en comparación con la de ZnO puro. A medida que va disminuyendo la relación de potencias P_{Zn}/P_{Ti} , e incorporándose por lo tanto más Ti en la estructura del ZnO, la intensidad del pico de la difracción preferencial (002) va disminuyendo y ensanchando, indicando una amorfización progresiva de la muestra. Para la máxima concentración de Ti (18.2 % at.), la muestra es completamente amorfa sin la presencia de planos cristalinos asociados a ZnO, mostrando una estructura amorfa similar a la del TiO₂ depositado por *sputtering* sin calentamiento del sustrato [36]. La pérdida de cristalinidad al aumentar la cantidad de Ti incorporado puede interpretarse de la siguiente manera [37]: cuando la potencia de *sputtering* aplicada al cátodo de Ti es muy alta, existe un mayor número de átomos de este material que se incorporan a la red del ZnO de manera que el estrés residual de la película aumenta a medida que aumenta el Ti incorporado. El aumento del estrés provoca la distorsión de la red de la estructura inicial estable del ZnO. Además, puede observarse como la posición de los picos de difracción (002) se desplaza hacia menores ángulos con la incorporación de Ti. Este comportamiento experimental es semejante al encontrado en otros trabajos en la literatura [38,39] y de acuerdo a ellos, la cristalinidad de las películas de ZnO con Ti incorporado es distorsionada por los átomos de Ti que substituyen a los de Zn en sus posiciones. De esta forma, la película sufre un estrés compresivo en la dirección paralela a la superficie, que induce un incremento del espaciado interplanar y que provoca el desplazamiento a menores ángulos detectado en los picos de difracción. La pérdida progresiva de estructura cristalina con el aporte de Ti es la causa de la formación de nuevos entornos de enlace y en consecuencia, compuestos diferentes al ZnO de partida como se describirá en profundidad en la sección 4.5.1.

4.4.3. Caracterización morfológica mediante SEM

Se ha realizado un análisis morfológico de estas muestras utilizando imágenes de su superficie tomadas por microscopía SEM (figura 4.11).

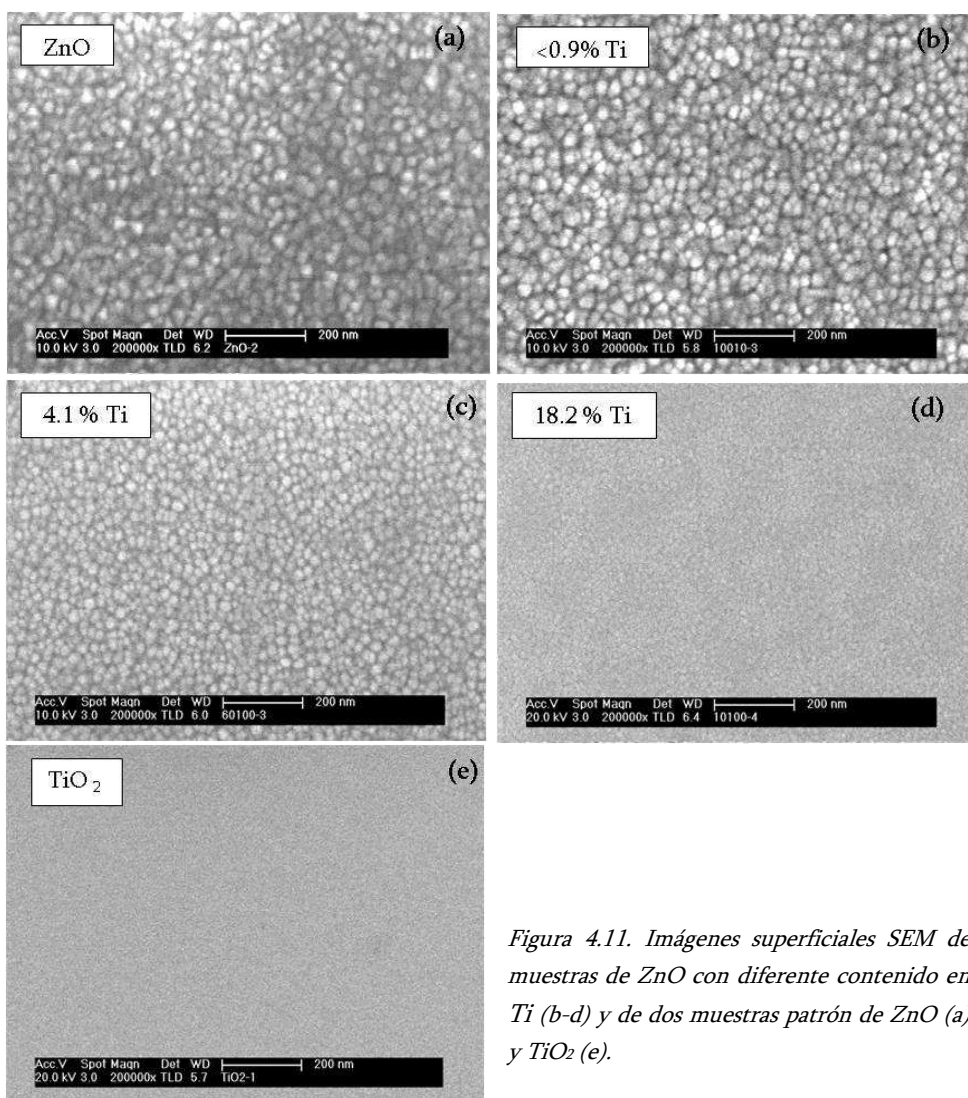


Figura 4.11. Imágenes superficiales SEM de muestras de ZnO con diferente contenido en Ti (b-d) y de dos muestras patrón de ZnO (a) y TiO₂ (e).

En la figura 4.11-a) puede verse el crecimiento típico del ZnO puro, en forma de granos no homogéneos a lo largo de la superficie como ya se estudió en el capítulo 3, corroborando la policristalinidad del material de acuerdo con los resultados DRX (figura 4.10). La incorporación de una pequeña cantidad de Ti en la estructura de ZnO (< 0.9 % at. según las medidas de RBS) no produce notables diferencias en la morfología superficial de la muestra (figura 4.11-b)) respecto al ZnO inicial, aunque sí se observa como el crecimiento del grano es mucho más homogéneo a lo largo de dicha superficie. Esta observación, junto con el incremento de la intensidad de la difracción en la orientación (002) detectada por DRX, indica que esta muestra tiene un crecimiento

fuertemente orientado con los cristales alineados en la dirección perpendicular al sustrato. Por lo tanto se confirma que el dopaje del ZnO con una cantidad por debajo del 0.9 % at. de Ti induce a que la película crezca con una estructura cristalina más orientada que la del ZnO sin dopar. A medida que el contenido de Ti en la muestra aumenta se obtiene una morfología superficial con tamaños de grano menores, como puede observarse para la muestra con un 4.1 % at. de Ti (figura 4.11-c)) y de forma más notable en la muestra con un 18.2 % at. de Ti (figura 4.11-d)), donde apenas se aprecian las fronteras de grano. Esta morfología superficial es similar a la del TiO₂ depositado por *sputtering* (figura 4.11-e)) que es completamente amorfa.

La caracterización estructural de estos recubrimientos ha mostrado la fuerte influencia que ejerce el Ti en la estructura cristalina de ZnO según el contenido incorporado en la capa. La estructura a corto alcance de las muestras con contenidos de Ti crecientes, desde ZnO estequiométrico hasta ZnO con alto contenido de Ti, se estudia a continuación con películas de Zn-Ti-O de espesores comprendidos entre 15 y 40 nm.

4.5. Depósito de películas ultra-finas de Zn-Ti-O (<40 nm) por co-sputtering

De forma análoga al apartado 4.4 se prepararon y caracterizaron dos series independientes de muestras de ZnO pero con tiempos de depósito inferiores para así obtener películas ultra-finas de espesores por debajo de 40 nm.

En la primera serie la potencia suministrada al blanco de Zn (P_{Zn}) se mantuvo constante en 100 W y se fue aumentando la potencia del blanco de Ti (P_{Ti}) desde 0 hasta 120 W, mientras que en la segunda, la P_{Ti} se mantuvo constante en 100 W y se varió P_{Zn} desde 0 hasta 100 W. El tiempo de depósito se fijó en 6 minutos, obteniéndose láminas delgadas con espesores comprendidos entre 13 y 38 nm (ver tabla 4.IV).

4.5.1. Composición química: estudio comparativo entre RBS y XANES

Las muestras crecidas fueron analizadas por RBS y por XANES para hacer una cuantificación comparativa de su composición elemental. En la figura 4.12 se muestran los espectros RBS, tanto los experimentales como los obtenidos del ajuste por RBX, de una selección de muestras entre las crecidas. Junto con cada espectro se incluye un zoom (x20) de la zona de energías comprendida entre 2000 y 2500 keV donde aparecen las

señales de los elementos metálicos, pudiéndose observar claramente cómo mediante esta técnica es posible detectar pequeñas concentraciones de los dos metales en estas láminas ultra finas.

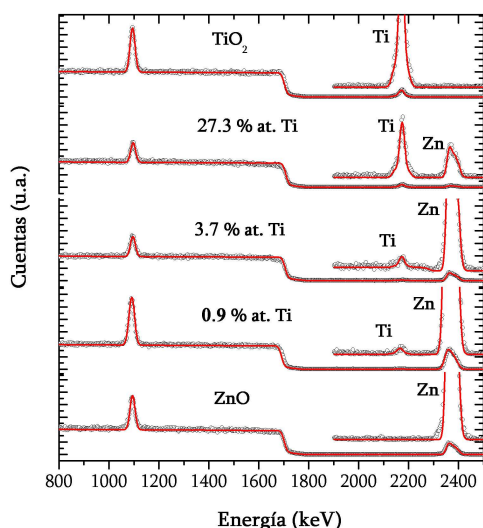


Figura 4.12. Espectros RBS (experimentales y simulados) de películas ultra-finas de Zn-Ti-O con distinto contenido en Ti. Se incluye un zoom ($\times 20$) para cada espectro de la zona de energías donde aparecen las señales los elementos metálicos.

El ajuste es preciso para toda la serie de muestras, tanto con bajos (0.9 % at.) como con altos (27.3 % at.) contenidos de titanio, obteniéndose las composiciones elementales que se detallan en la tabla 4.IV. En esta tabla se incluyen también las composiciones determinadas a partir de las medidas de XANES calculadas a partir de los escalones de absorción correspondientes a cada elemento como se explicó en el capítulo 2 (sección 2.2.5.) de esta tesis.

En la figura 4.13 se muestra la variación del contenido de titanio en las películas depositadas calculado por ambas técnicas, RBS y XANES. Las muestras de ZnO y TiO₂ utilizadas como patrones poseen una composición prácticamente estequiométrica (ZnO_{1.3} y TiO_{2.2}). Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la sección 4.3.1 para películas de espesores en torno a 200 nm, los contenidos elementales son similares a excepción de la muestra depositada con la proporción de potencias $P_{Zn}/P_{Ti} = 10/100$ en la cual se alcanza una cantidad máxima de Ti incorporado de 27.1 % at. frente al 18.2 % at. obtenido en la serie de espesores mayores.

Tabla 4.IV. Composición de las muestras de Zn-Ti-O calculada por RBS y XANES. El error en la composición fue estimado en un 1 % at. en las dos técnicas.

Muestra	P_{Zn} (W)	P_{Ti} (W)	Espesor (nm)	RBS (% at.)			XANES (% at.)		
				Ti	Zn	O	Ti	Zn	O
ZnO		0	19±3	-	44	56	-	44	56
Zn/Ti-100/10		10	38±3	<0.9	45.5	54	0.5	45.9	53.6
Zn/Ti-100/40		40	35±3	0.9	44	55.1	1.3	40.0	58.7
Zn/Ti-100/60	100	60	28±2	1.3	45.5	53.2	0.7	35.3	64.0
Zn/Ti-100/80		80	33±4	1.5	44	54.5	2.4	36.1	61.5
Zn/Ti-100/100		100	38±7	1.9	43.6	54.5	3.6	38.2	58.2
Zn/Ti-100/120		120	34±4	2.4	43.5	54.1	3.2	36.0	60.9
Zn/Ti-100/100	100		38±7	1.9	43.6	54.5	3.6	38.2	58.2
Zn/Ti-80/100	80		48±3	1.5	44.4	54.1	2.8	39.6	57.6
Zn/Ti-60/100	60	100	15±3	3.7	50.6	45.7	3.2	34.0	62.8
Zn/Ti-40/100	40		33±3	6.5	37.8	55.7	6.6	41.4	52.0
Zn/Ti-10/100	10		13±3	27.3	16.4	56.3	22.0	27.1	50.9
TiO ₂	0		18±2	30.8	-	69.2	31.0	-	69.0

Teniendo en cuenta que la técnica de RBS ofrece una cuantificación de la composición de la capa a lo largo de todo el espesor, mientras que la técnica de XANES sólo analiza una profundidad de 5 nm, se puede afirmar que, en general, los resultados obtenidos por ambas técnicas están en muy buena concordancia.

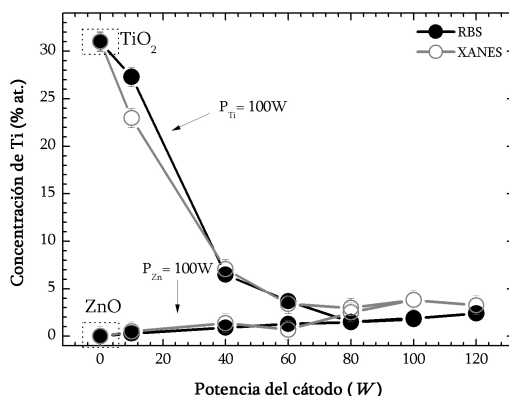


Figura 4.13. Variación del contenido de Ti en muestras de Zn-Ti-O en función de la potencia del cátodo de Zn (para una potencia fija de Ti) y Ti (para una potencia fija Zn) medida por RBS y XANES.

Refiriéndonos a los valores obtenidos por RBS, para muestras depositadas con una potencia fija $P_{Ti} = 100$ W y $P_{Zn} \leq 60$ W, el contenido atómico de Ti decrece abruptamente desde 30.8 % at. (muestra de TiO₂) hasta 3.7 % at. Utilizando potencias superiores en el cátodo de Zn, el contenido atómico de titanio en la película se mantiene prácticamente constante en torno a 1.6 ± 0.2 % at. En el caso de las muestras depositadas con una potencia constante del cátodo de Zn, $P_{Zn} = 100$ W, el contenido atómico de

titanio aumenta de manera lineal pero muy lentamente, desde 0 % at. (muestra de ZnO) a 2.4 % at. a medida que se incrementa la potencia en el Ti. En resumen, al igual que en el caso de las películas de 200nm de espesor, la cantidad de titanio en las muestras está siempre por debajo del 7 % at., excepto en aquella depositada con la mínima potencia en el cátodo de Zn ($P_{Zn} / P_{Ti} = 10/100$ W). Este comportamiento está relacionado con la solubilidad del titanio en el ZnO que será explicada en detalle a través de los resultados obtenidos por XANES en la sección 4.5.3.

4.5.2. Análisis del entorno químico mediante XPS

Las medidas de XPS se han realizado sobre una selección de muestras de Zn-Ti-O depositadas con el objetivo de hacer un análisis cualitativo y conocer el estado químico en el que se encuentran sus componentes elementales.

En la figura 4.14 se muestra un espectro general XPS de la muestra Zn/Ti-10/100 a modo de ejemplo entre todos los obtenidos donde se pueden distinguir las señales correspondientes a Zn, Ti, O y C.

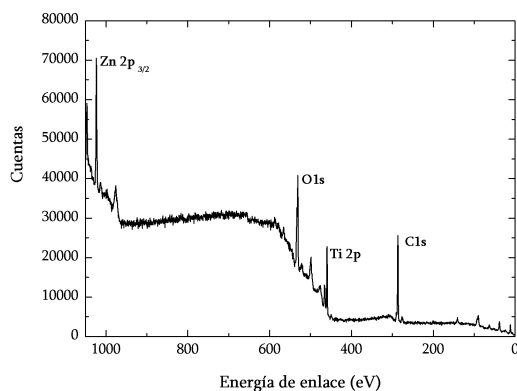


Figura 4.14. Espectro general XPS de una de las muestras medidas (Zn/Ti-10/100)

En la figura 4.15 se muestran los espectros parciales del Zn 2p, O 1s y Ti 2p de las cuatro muestras analizadas: dos patrones de ZnO y TiO₂ como referencias y otras dos muestras con bajo (0.9 % at.) y alto (27.3 % at.) contenido en titanio, respectivamente (concentraciones calculadas a partir de resultados de RBS, sección 4.4.1). Con líneas punteadas se representa la posición de las energías de ligadura de referencia de los enlaces Zn-O, O-Zn, Ti-O y O-Ti.

En el espectro parcial del Zn 2p de la muestra patrón de ZnO (Figura 4.15-a)), el pico centrado en 1021.6 eV corresponde al característico para el ZnO (1021.72 eV) [40]. Lo

mismo sucede en el espectro del O1s (b), donde el pico que aparece en la muestra patrón de ZnO se sitúa muy cercano a la posición de referencia para la energía de ligadura del enlace O-Zn (530.53 eV) [40]. En este mismo espectro del O1s y muy cercano en energía, la muestra patrón de TiO₂ presenta un pico, a 530.5 eV, energía a la que se posiciona la señal característica para enlaces O-Ti [41]. En el espectro parcial del Ti 2p (c), la muestra patrón de TiO₂ presenta un doble espín órbita con energías de enlace respectivas para los niveles 2p_{3/2} y 2p_{1/2} de 459.1 y 464.9 eV que es característico del TiO₂ [42].

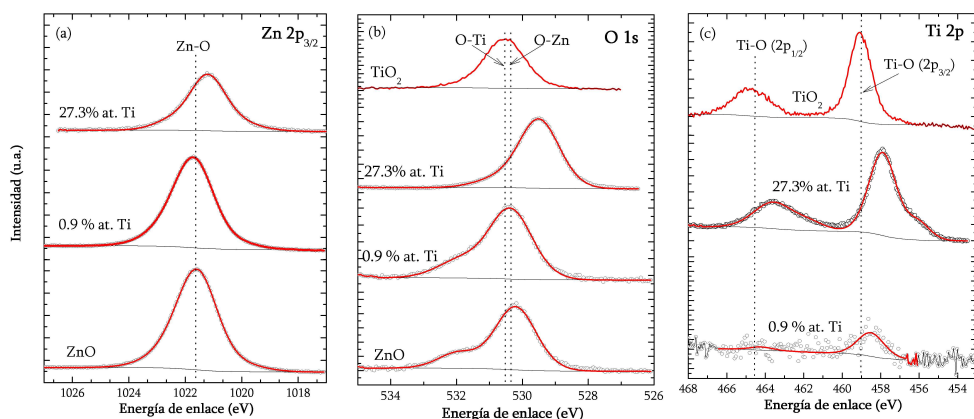


Figura 4.15. Espectros parciales de Zn 2p (a), O 1s (b) y Ti 2p (c) de muestras de Zn-Ti-O con alto y bajo contenido en Ti y de muestras patrón de ZnO y TiO₂. Las concentraciones en Ti mostradas son las calculadas a partir de los resultados de RBS (sección 4.4.1).

Cuando la concentración de Ti es de 0.9 % at., observando los espectros del Zn 2p y O 1s, no se aprecia diferencia respecto a los espectros para la muestra patrón de ZnO. La naturaleza de los enlaces entre Zn y O no ha sido por lo tanto modificada con el aporte de una pequeña cantidad de Ti. En el espectro del Ti 2p para esta misma muestra se observa sin embargo la presencia de Ti (prácticamente en el límite de detección de la técnica) apreciándose una de las dos señales (2p_{3/2}) del doblete característico para el TiO₂. Para una alta concentración de Ti (27.3 % at.), las energías de todos los tipos de enlace estudiados ven notablemente afectadas. Respecto al enlace Zn-O, en el espectro (a) su señal aparece desplazada hacia menores energías con respecto al ZnO de referencia. Lo mismo sucede con la energía de enlace en el espectro del O, donde la muestra con un 27.3 % at. de Ti presenta su energía de enlace también desplazada a menores energías si comparamos tanto con el patrón de ZnO como con el de TiO₂. Esto sugiere que el O está formando enlaces químicos cuya energía de enlace no sería la

correspondiente para la formación ni del ZnO ni del TiO₂. En el espectro del Ti 2p sucede análogamente el mismo comportamiento desplazándose la energía del enlace Ti-O a menores energías y alejándose por lo tanto de las posiciones de referencia para el enlace O-Ti del TiO₂. Estas observaciones indican que una elevada concentración de Ti incorporado en la película de ZnO no provoca la formación del compuesto TiO₂ sino que los elementos se disponen formando un compuesto diferente de los óxidos binarios independientes (ZnO y TiO₂).

Para comprender la distribución de los enlaces entre los elementos que componen las películas de Zn-Ti-O a medida que se incorpora una concentración creciente de Ti se ha realizado un estudio de la estructura de enlace mediante la técnica XANES.

4.5.3. Estudio de la estructura de enlace mediante XANES.

La técnica de XANES, además de proporcionarnos información sobre la composición de las muestras de Zn-Ti-O depositadas por *co-sputtering* (ver sección 4.5.1), ha permitido estudiar la relación entre la composición y la estructura de enlace de los compuestos formados.

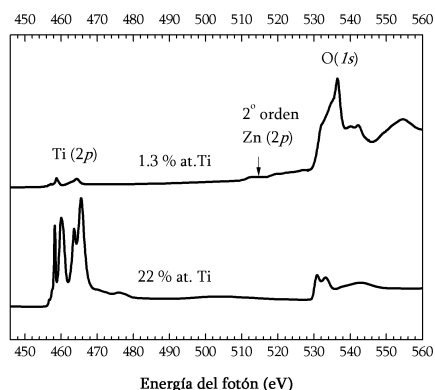


Figura 4.16. Espectro general XANES de muestras de ZnO con bajo (1.3 % at.) y alto (22 % at.) contenido de Ti incorporado.

En esta discusión de resultados, los valores de composiciones atómicas serán referidos a los obtenidos mediante las medidas de XANES, también mostrados en la tabla 4.IV. En la figura 4.16 se muestra un espectro XANES general de dos de las muestras analizadas, con bajo (1.3 % at.) y con alto (22 % at.) contenido en Ti. En la gráfica se pueden observar a lo largo de un rango de energías del fotón comprendidas entre 445 y 560 eV los bordes de absorción de los elementos que componen las capas analizadas. (Ti *L* y O *K* junto con la señal de segundo orden del Zn).

La figura 4.17 muestra los espectros XANES de una selección de muestras de Zn-Ti-O con diferente contenido en titanio junto con los espectros de las muestras patrón de ZnO wurtzita (*w*-ZnO) y TiO₂ anatasa crecidas bajo las mismas condiciones de *sputtering*. Se han seleccionado tres muestras con alto contenido en titanio (22, 6,6 y 3.2 % at.) de la serie depositada con $P_{Ti} = 100$ W ($P_{Zn}/P_{Ti} = 10/100, 40/100$ y $60/100$ W, correspondientes a los espectros 1, 2 y 3 respectivamente) y dos muestras con bajo contenido en titanio (1.3 y 0.5 % at.) de la serie crecida con $P_{Zn} = 100$ W ($P_{Zn}/P_{Ti} = 100/40$ y $100/10$ W, correspondientes a los espectros 4 y 5, respectivamente). Se han añadido además los espectros XANES del borde Ti-L del ortotitanato de bario (Ba₂TiO₄) y del Zn-L del sulfato de zinc (ZnSO₄) como referencias [43, 44]. El análisis de estos resultados se hará en orden de mayor a menor concentración de Ti en la capa de ZnO.

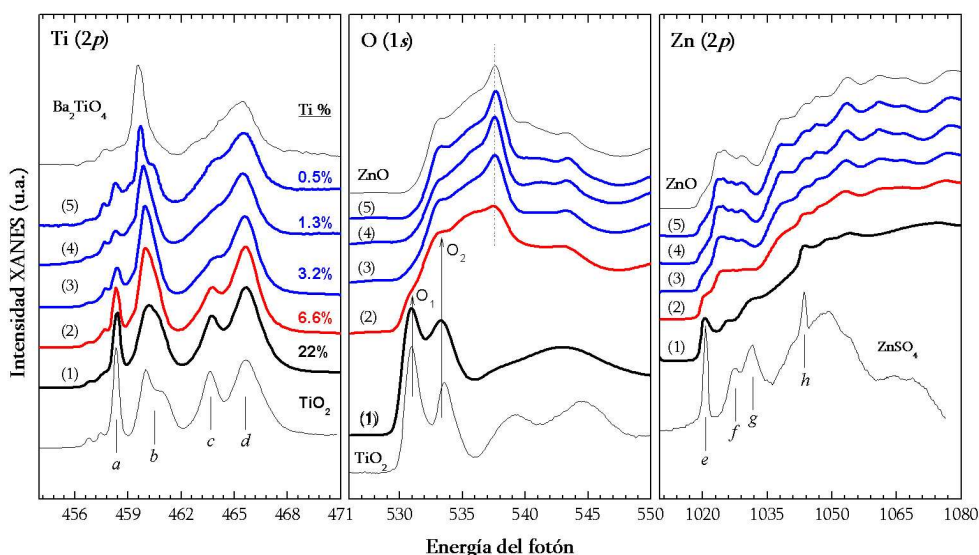


Figura 4.17. Espectros XANES de los bordes Ti-L, Zn-L y O-K de láminas ultra finas de Zn-Ti-O. Las concentraciones de titanio indicadas son las calculadas a partir de los resultados de XANES (ver tabla 4.IV). Se incluyen los espectros de muestras de TiO₂ tipo anatasa, ZnO tipo wurtzita crecidas bajo las mismas condiciones de depósito junto con el espectro XANES del borde Ti-L del ortotitanato de bario (Ba₂TiO₄) [43] y del borde Zn-L del sulfato de zinc (ZnSO₄) [44].

En el caso de la anatasa, TiO₂, los picos que aparecen en el borde Ti-L designados como (a, b) y (c, d) corresponden a los subniveles (t_{2g} , e_g) dentro de los bordes L₃ y L₂ respectivamente donde el pico característico y desdoblado b proviene de la distorsión de la simetría octaédrica del Ti⁴⁺ [45]. El espectro (1) del borde Ti-L, correspondiente a la muestra con el mayor contenido en titanio (22 % at.), es muy similar al de la anatasa

pura. Sin embargo, el pico *b* presenta un menor desdoblamiento comparado con el TiO₂ puro, lo que indica que existe un mayor grado de simetría octaédrica, típico de fases titanato [45]. Además, el espectro (1) del borde Zn-L presenta cuatro rasgos distintivos de una estructura tipo sulfato de zinc, denotados como *e*, *f*, *g* y *h* en el espectro de referencia. De esta forma, los cationes Zn²⁺ están coordinados al oxígeno en simetría octaédrica, con un número de coordinación 6. Estas observaciones sugieren que la muestra con el máximo contenido en titanio ($P_{Zn}/P_{Ti} = 10/100$) tiene una estructura hexagonal (*h*-ZnTiO₃), tipo ilmenita, formada por octaedros de ZnO₆ y TiO₆ (figura 4.18-a)).

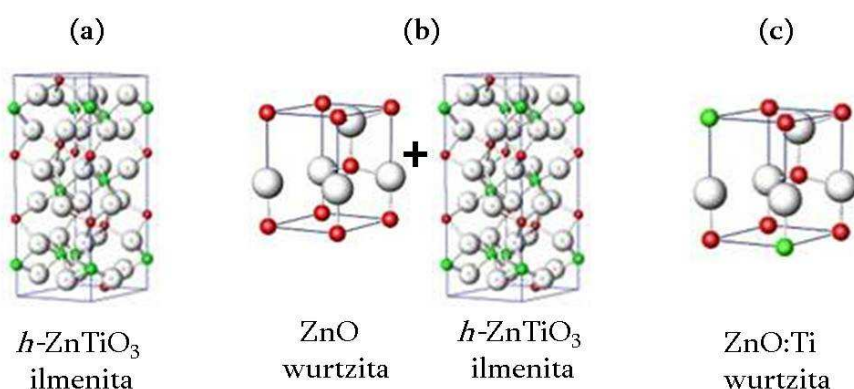


Figura 4.18. Diferentes estructuras formadas en las películas de Zn-Ti-O con diferente contenido de Ti. incorporado.

Los bordes Zn-L y O-K de compuestos de Zn tipo espinela son completamente diferentes al espectro (1), por lo que queda excluida la formación de otras fases de titanato de zinc con estructura de espinela inversa, por ejemplo ZnTiO₃ cúbico o Zn₂TiO₄. Además la forma del borde O-K es consistente con una estructura tipo ilmenita [46]. Sorprendentemente, incluso con una cantidad alta de Zn (27 % at.), el borde O-K no presenta señal de *w*-ZnO. Los dos picos designados como O₁ y O₂ están relacionados con el desdoblamiento del campo cristalino de manera que, la disminución de su separación en comparación con el TiO₂ anatasa, indica un menor desdoblamiento del campo cristalino. Esto está en concordancia con una reducción de la distorsión octaédrica en los titanatos como se mencionaba anteriormente. Para un contenido mucho menor de titanio en la muestra de 6.6 % at. (2), el espectro del borde Zn-L es bastante similar al borde del *w*-ZnO, aunque sigue presentando pequeñas intensidades de las señales *e-h* procedentes de los octaedros de ZnO₆. Además, el desplazamiento del pico *b* del borde Ti-L del espectro (2) hacia menores energías indica una importante

reducción de la distorsión octaédrica y del desdoblamiento del campo cristalino (relacionado con la separación entre los picos *a* y *b*) [45]. De nuevo, estos rasgos son característicos de compuestos titanato que contienen unidades de TiO_6 . Con respecto al borde O-*K* del espectro (2), se pueden observar claramente contribuciones por parte de ambos ambientes, TiO_6 y *w*-ZnO, lo que indica la formación de una estructura de óxido mixto. Por lo tanto, el espectro (2) indica que la muestra de ZnO con un 6.6 % at. de titanio depositada con potencias relativas $P_{\text{Zn}}/P_{\text{Ti}} = 40/100$ W es un óxido de fase mixta *w*-ZnO/*h*-ZnTiO₃ (figura 4.18-b)). Reduciendo aún más la concentración de titanio, se produce una significativa disminución de la intensidad de los picos *a* y *c* en el borde XANES Ti-*L* de las muestras (3), (4) y (5). El pico *b* continúa ensanchándose y desplazándose hacia menores energías del fotón. Estos cambios son debidos a una modificación gradual de los sitios de geometría del Ti desde una simetría octaédrica a una tetraédrica y la consecuente reducción de su número de coordinación de 6 a 4 (ver figura 4.19).

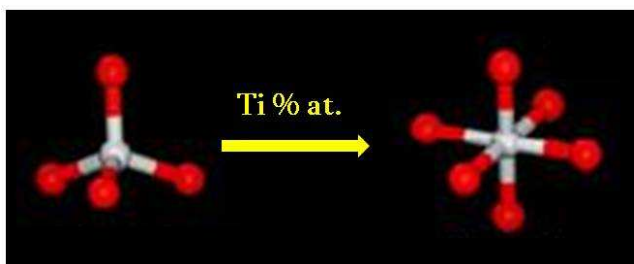


Figura 4.19. Transición desde una estructura tetraédrica a una octaédrica mediante el aumento de contenido atómico de titanio.

Se ha observado el mismo comportamiento en el espectro XANES del borde Ti-*L* para el BaTiO_3 (simetría octaédrica) y el Ba_2TiO_4 (simetría tetraédrica) [43]. En este punto, no se puede excluir la formación de especies de Ti coordinado en estructura de pirámide cuadrada (por ejemplo, la fresnoíta [47]) en la transición desde altos a bajos contenidos de titanio en las películas TZO. Los bordes Zn-*L* y O-*K* de las muestras (3), (4) y (5) son prácticamente idénticos y característicos del ZnO tipo wurtzita (ver espectro de referencia).

Los resultados de XANES indican que para concentraciones de Ti por debajo del 3 % at. los átomos de titanio se incorporan en la estructura del ZnO con una simetría tetraédrica sustituyendo cationes Zn^{2+} en la red del óxido y, por lo tanto, formando una fase de *w*-ZnO dopada con Ti (figura 4.18-c)). Es interesante ver cómo en la muestra (5) con la menor concentración de Ti (0.5 % at.) presenta de nuevo un desdoblamiento del pico *b*, que podría estar relacionado con la disminución de la distorsión de la simetría de

coordinación tetraédrica del Ti^{4+} debida a diferencias en las distancias de enlace Ti-O y Zn-O.

Estos resultados XANES pueden ser correlacionados con los previamente obtenidos en el apartado 4.3.2., donde se estudia por difracción de rayos X la estructura cristalina de las muestras de 200 nm. Concentraciones de Ti en las capas de Zn-Ti-O entre 0 y ~3 % at. mantienen una estructura cristalina tipo wurtzita propia del ZnO (observada en XANES y DRX), pero que va perdiendo calidad cristalina a medida que aumenta la concentración de Ti en la red. Para contenidos de Ti superiores (hasta 18 % at.), existe aún presencia de estructura cristalina del ZnO inicial como revela un pico de baja intensidad en la posición de difracción (002) en DRX, que indica que la estructura total ya no es dominada por el ZnO inicial sino que hay presente un segundo componente amorfo en la estructura, el titanato de zinc, observado por XANES. Para concentraciones superiores de Ti (>18 % at.) se pierde por completo la cristalinidad, obteniéndose muestras amorfas como se ha visto por DRX debido la presencia predominante del titanato detectado por XANES.

Se puede concluir que la cantidad de titanio incorporado dentro de la estructura de ZnO determina la estructura a corto alcance del material. Para un contenido alto de Ti (22 % at.), la estructura es hexagonal ($h\text{-ZnTiO}_3$) con simetría octaédrica. Con menores contenidos de Ti (6 % at.), la estructura del material es la de un óxido mixto manteniendo la estructura tipo ilmenita del $h\text{-ZnTiO}_3$ con una contribución de la fase ZnO wurtzita. Reduciendo más la concentración de titanio (< 3 % at.) se alcanza una simetría tetraédrica con una estructura donde los átomos de Ti se incorporan en la red sustituyendo a los de Zn^{2+} formando una fase de $w\text{-ZnO}$ dopada con Ti.

4.5.4. Análisis morfológico superficial mediante TEM.

Se ha empleado microscopía TEM para el análisis de la morfología de muestras de ZnO con diferentes concentraciones de titanio incorporado y su comparación con los resultados obtenidos mediante SEM para muestras de espesores superiores (sección 4.4.3.) a las descritas aquí. Se tomaron imágenes superficiales de tres muestras, cada una de ellas con una estructura diferente según se observó por XANES: (a) una muestra con un 0.9 % at. de contenido en Ti la cual presenta estructura tipo wurtzita con el Ti incorporado como dopante; (b) una muestra con un 6.5 % at. de Ti con estructura mixta wurtzita e ilmenita provenientes del ZnO y del ZnTiO_3 , respectivamente; (c) una

muestra con un 27.3 % at. de Ti incorporado cuya composición corresponde al titanato de zinc ZnTiO_3 con estructura ilmenita. Las imágenes correspondientes se muestran en la figura 4.20.

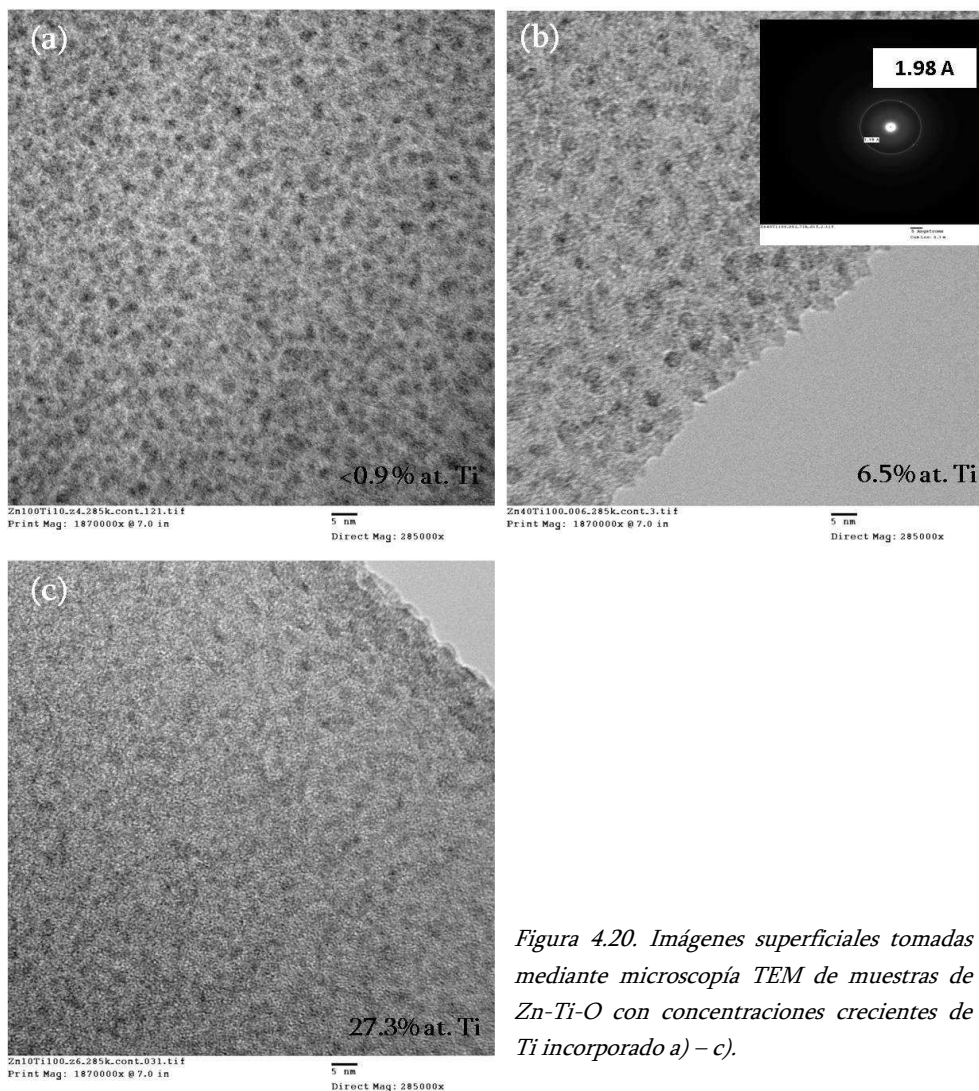


Figura 4.20. Imágenes superficiales tomadas mediante microscopía TEM de muestras de Zn-Ti-O con concentraciones crecientes de Ti incorporado a) – c).

En primer lugar la imagen correspondiente a la muestra con el menor contenido en Ti (figura 4.20-a)) presenta una textura con granos de apenas 5 nm, tamaños muy inferiores a los observados por SEM en muestras de espesores de 200 nm. Esto es debido a que los espesores de capa manejados en este caso son tan reducidos que la capa limita el crecimiento del material quedándose éste en los primeros estadios del crecimiento. En la

imagen 4.20-b) se ve una diferencia con respecto a la anterior, observándose cambios de contraste delimitados por las fronteras de grano, sugiriendo la presencia de precipitados (granos oscuros) dentro de una matriz de otro material (granos claros).

La imagen en campo oscuro focalizando el haz en dichos precipitados muestra una difracción (insertada en la imagen b) que presenta un anillo amorfo correspondiente a planos con distancias interplanares de aproximadamente 1.98 \AA , que podrían corresponder a los planos (103) del ZnO. De esta forma, los resultados sugieren que los precipitados son granos de ZnO que se encuentran en una matriz más amorfa.

Conforme aumenta la concentración de titanio en el ZnO, se puede ver en la figura 4.20-c), como el tamaño de estos precipitados disminuye aumentando la proporción de la fase con contraste más claro. Por lo tanto estas observaciones, que sugieren la existencia de dos fases para niveles altos de Ti en las capas de ZnO, están de acuerdo con las conclusiones extraídas por XANES. Así la fase cristalina correspondería al ZnO y la fase amorfa correspondería al ZnTiO_3 que va aumentando su proporción formando parte del óxido mixto (b) hasta que se convierte en un compuesto mayoritario para la máxima cantidad de Ti incorporado (c).

4.6. Conclusiones

En este capítulo se ha detallado en primer lugar el procedimiento experimental para el crecimiento de ZnO con Ti incorporado utilizando dos configuraciones: *sputtering* de un blanco compuesto ($\text{Zn/Ti} = 97/3$) y *co-sputtering* de dos blancos independientes de Zn y Ti consiguiendo, en el primer caso, un nivel constante de incorporación de Ti para las tres presiones parciales de oxígeno utilizadas, y, en el segundo, distintos niveles de concentración de Ti a través de las potencias suministradas a los blancos. Los resultados obtenidos a través de la primera configuración indicaron que a partir de un blanco cuya relación de composición Zn/Ti es 97/3 se incorpora en las capas de ZnO un 2.2 % at. independientemente de la presión parcial de oxígeno utilizada durante el proceso. Esta presión sí influye sin embargo en la estructura cristalina de las muestras obteniéndose capas con mayor orientación en la dirección (002) utilizando elevadas presiones de oxígeno.

Los resultados obtenidos con la configuración de *co-sputtering* se dividieron en dos grupos en función de los espesores crecidos. En la primera serie de experimentos se

crecieron muestras con espesores en torno a 200 nm, que fueron objeto de una cuantificación de su concentración atómica de Ti mediante RBS para cada relación de potencias aplicadas a los blancos y un análisis de la estructura cristalina y de la morfología mediante DRX y SEM, respectivamente. Los resultados de DRX mostraron una importante influencia de la cantidad de Ti en la orientación cristalina de las capas de ZnO de manera que una incorporación baja por debajo del 0.9 % at. provoca un aumento significativo de la cristalinidad de la muestra en comparación con una muestra de ZnO puro. Por el contrario, incorporaciones más altas de Ti producen una amorfización progresiva de la capa hasta que, para la máxima cantidad de Ti incorporado (18.2 % at.), la texturización se pierde por completo obteniéndose así una estructura amorfa típica del TiO_2 crecido por *sputtering*.

En la segunda serie de muestras, las capas de ZnO con una concentración creciente de titanio incorporado se crecieron con espesores por debajo de 40 nm para obtener láminas ultra-finas. Además, la relación de potencias entre los cátodos de Zn y Ti se varió en intervalos más pequeños para obtener así una serie de muestras más amplia y realizar una cuantificación elemental más detallada mediante un análisis comparativo por RBS y XANES encontrándose una buena sintonía de valores obtenidos por ambas técnicas.

La comparación de las medidas de XPS realizadas sobre muestras ultra-finas de ZnO con bajo (0.9 % at.) y alto (27 % at.) contenido en Ti incorporado con las medidas realizadas a muestras de ZnO y TiO_2 han revelado que una elevada concentración de Ti no provoca la formación del compuesto TiO_2 , sino que los elementos se disponen formando un compuesto diferente de los óxidos independientes ZnO y TiO_2 .

Un análisis en profundidad elaborado por XANES de toda la serie de muestras ultra-finas ha proporcionado información sobre la evolución de la estructura de enlace explicando los resultados XPS. Inicialmente, el ZnO crece con estructura tetraédrica tipo wurtzita (como señalan las medidas de DRX). Niveles bajos de Ti (<1 % at.) en la red del ZnO mantienen esta estructura de tal manera que los átomos de Ti se introducen en el interior de dicha red sustituyendo a los de Zn, y por lo tanto, dopando el material. Cuando la cantidad de Ti aumenta, se forma un óxido mixto donde hay una contribución simultánea de estructuras tipo wurtzita y tipo ilmenita, proviniendo esta última de la formación del titanato de zinc, ZnTiO_3 . Finalmente, para la máxima cantidad de Ti en el ZnO, la estructura predominante es la octaédrica donde tan solo

existe fase tipo ilmenita de ZnTiO_3 . La formación progresiva de este material es la explicación a la consecuente amorfización del ZnO con el aporte de Ti y a las energías de enlace tan diferentes a las del ZnO y TiO_2 que se observaron por XPS.

Los resultados presentados en este capítulo determinan por tanto que el uso del blanco compuesto es una opción para el dopaje de películas de ZnO que está limitada por la estequiometría original del mismo blanco mientras que una configuración en co-sputtering presenta una versatilidad mucho mayor siendo la opción más adecuada para obtener incorporaciones de Ti en un amplio rango de concentraciones. Además este capítulo ha ofrecido una visión en profundidad de los fenómenos que suceden a nivel microestructural cuando se incrementa la incorporación de Ti en el ZnO. Esta información permitirá establecer correlaciones con el comportamiento óptico de las muestras que se detallan en el capítulo 6 de esta tesis.

4.7. Referencias

- [1] J.-L. Chung, J.-C. Chen, C.-J. Tseng, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2494–2499.
- [2] Y. Zhao, C. Li, X. Liu, F. Gu, H.L. Du, L. Shi, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 208–215.
- [3] T. Ivanova, a. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2840–2845.
- [4] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, 2008.
- [5] T. Minami, *Materials Research Bulletin* 25 (2000) 38.
- [6] H. Ohta, H. Hosono, *Materials Today* 7 (2004) 42.
- [7] A. Anders, S.H.N. Lim, K.M. Yu, J. Andersson, J. Rosén, M. McFarland, J. Brown, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3313–3319.
- [8] S. Cornelius, M. Vinnichenko, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch, W. Moßler, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 042103.
- [9] C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1529–1598.
- [10] K. Ellmer, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001) 3097.
- [11] H.C. Park, D. Byun, B. Angadi, D. Hee Park, W.K. Choi, J.W. Choi, Y.S. Jung, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 073114.

- [12] J.R. Bird, J.S. Williams, *Ion Beams For Materials Analysis*, Australia, 1989.
- [13] Z.-L. Tseng, P.-C. Kao, C.-S. Yang, Y.-D. Juang, Y.-M. Kuo, S.-Y. Chu, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) J133.
- [14] Y.-M. Lu, C.-M. Chang, S.-I. Tsai, T.-S. Wey, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 56–60.
- [15] H.-P. Chang, F.-H. Wang, J.-C. Chao, C.-C. Huang, H.-W. Liu, *Current Applied Physics* 11 (2011) S185–S190.
- [16] F.H. Wang, H.P. Chang, J.C. Chao, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5178–5182.
- [17] J.-L. Chung, J.-C. Chen, C.-J. Tseng, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 535–539.
- [18] H.T. Kim, J.D. Byun, Y. Kim, *Materials Research Bulletin* 33 (1998) 963–973.
- [19] V. Bahadur, S.V. Garimella, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 5389.
- [20] Y. Gui, S. Li, J. Xu, C. Li, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1120–1125.
- [21] F. Grasset, G. Starukh, L. Spanhel, S. Ababou-Girard, D.-S. Su, a. Klein, *Advanced Materials* 17 (2005) 294–297.
- [22] M.R. Vaezi, *Journal of Materials Processing Technology* 205 (2008) 332–337.
- [23] A. Dodd, A. McKinley, T. Tsuzuki, M. Saunders, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) L17–L21.
- [24] Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, W.-H. Lee, F.-S. Shieu, *Thin Solid Films* 518 (2010) 7366–7371.
- [25] J.S. Jung, Y.H. Kim, S.K. Gil, D.H. Kang, *Journal of Electroceramics* 23 (2009) 272–276.
- [26] J. Hu, R.G. Gordon, *Solar Cells* 30 (1991) 437–450.
- [27] Y.-C. Tseng, Y.-J. Lin, H.-C. Chang, Y.-H. Chen, C.-J. Liu, Y.-Y. Zou, *Journal of Luminescence* 132 (2012) 491–494.
- [28] Z.Y. Zhong, T. Zhang, *Materials Letters* 96 (2013) 237–239.
- [29] H. Chen, J. Ding, F. Shi, Y. Li, W. Guo, *Journal of Alloys and Compounds* 534 (2012) 59–63.
- [30] M. Jiang, X. Liu, *Applied Surface Science* 255 (2008) 3175–3178.
- [31] M. Gabás, P. Díaz-Carrasco, F. Agulló-Rueda, P. Herrero, a. R. Landa-Cánovas, J.R. Ramos-Barrado, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 2327–2334.
- [32] S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.H. Boo, *Thin Solid Films* 435 (2003) 78–82.

- [33] L.-W. Chang, Y.-C. Sung, J.-W. Yeh, H.C. Shih, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 074318.
- [34] J.M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Servicio de publicaciones), Madrid, 2003.
- [35] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum* 68 (2003) 363–372.
- [36] O. Sánchez, L. Vergara, A.C. Font, O. de Melo, R. Sanz, M. Hernández-Vélez, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 9148–55.
- [37] J. Lu, Y. Lu, S. Tasi, T. Hsiung, H. Wang, L. Jang, *Optical Materials* 29 (2007) 1548–1552.
- [38] Y.R. Park, K.J. Kim, *Solid State Communications* 123 (2002) 147–150.
- [39] S.-S. Lin, J.-L. Huang, P. Šajgalik, *Surface and Coatings Technology* 191 (2005) 286–292.
- [40] B. Vincent, *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*, 2005.
- [41] A.C. Agudelo, J.R. Gancedo, J.F. Marco, D. Hanzel, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15 (1997) 3163.
- [42] I. Bertoti, M. Mohai, J.L. Sullivan, S. Said, *Surface and Interface Analysis* 21 (1994) 467–473.
- [43] R. Brydson, L.A.J. Garvie, A.J. Craven, H. Saver, F. Hover, G. Cressey, *Journal of Physics. Condensed Matter* 5 (1993) 9379–9392.
- [44] G. Nehme, R. Mourhatch, P.B. Aswath, *Wear* 268 (2010) 1129–1147.
- [45] de Groot FM, J. Fuggle, B. Thole, G. Sawatzky, *Physical Review. B, Condensed Matter* 41 (1990) 928–937.
- [46] C.M. Sotomayor, *Alternative Lithography: Unleashing the Potentials of Nanotechnology*, New York, 2004.
- [47] G.S. Henderson, X. Liu, M.E. Fleet, *Physics and Chemistry of Minerals* 29 (2002) 32–42.

CAPÍTULO 5

Caracterización óptica de láminas delgadas de ZnO y de ZnO con titanio incorporado

5.1. Introducción

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor que se caracteriza por tener una amplia banda prohibida de energía de 3.37 eV [1], una alta transmisión en el rango espectral visible y una conductividad nativa tipo n , la cual puede ser modificada mediante la incorporación de impurezas en su estructura.

Además el ZnO es un material que exhibe fuertes emisiones fotónicas a temperatura ambiente como consecuencia de su energía de enlace excitónica de 60 meV [2]. La fotoluminiscencia (PL) del ZnO está compuesta fundamentalmente por dos tipos de emisiones: una emisión en la región UV que se produce a 380 nm aproximadamente y otra emisión ancha en el rango visible, entre 450 y 730 nm, que está relacionada con los defectos del material [3,4]. El grado de cristalinidad de las películas tiene una fuerte influencia en la eficiencia de emisión UV [5]. Por otro lado los defectos del material tales como zinc (Zn) u oxígeno (O) intersticial o en deficiencia, controlados por el método y las condiciones de crecimiento [6], determinan la presencia de emisión en el visible.

Un tema que en la actualidad atrae la atención de numerosos grupos científicos es la mejora del comportamiento óptico y eléctrico de este material con la incorporación de un metal en su estructura (Al, Ga, In, Ti, etc.), siendo también muy demandado desde el punto de vista de nuevas aplicaciones [7–12]. El dopaje tipo n controlado mediante la incorporación de un determinado elemento en la red del ZnO es un método muy recurrente para controlar tanto la energía de banda prohibida como la conductividad

eléctrica mediante el aumento de la concentración de portadores [13], manteniendo a su vez una alta transparencia en el visible.

Por otro lado, el dopaje con elementos del grupo I (Li, Na, K) y V (N, P, As) para conseguir una conductividad tipo *p* continúa hoy en día suponiendo un elevado esfuerzo debido a la baja solubilidad de estos elementos en la red del ZnO [14].

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización óptica de las películas delgadas de ZnO (capítulo 3) y de ZnO con diferentes contenidos de Ti incorporado en su estructura (capítulo 4). Para cada uno de los materiales se ha determinado la energía de banda prohibida, E_g , obtenida de las medidas de elipsometría espectroscópica y/o de las medidas de la transmitancia óptica en el rango 300-2000 nm (UV-VIS-NIR) y se han estudiado las propiedades de fotoluminiscencia entre 350 y 700 nm. Se ha buscado fundamentalmente la relación entre los resultados obtenidos y las propiedades estructurales encontradas en las capas para presentar un estudio comparativo entre los distintos materiales crecidos en lámina delgada.

5.2. Caracterización óptica de películas delgadas de ZnO

A continuación se detalla la caracterización óptica realizada a las películas delgadas de ZnO descritas en el capítulo 3 de esta tesis. Se analizan en primer lugar las muestras que fueron crecidas con diferente presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) y, por lo tanto, con diferente contenido de O en la capa, para estudiar así el comportamiento óptico en función de la composición (sección 5.2.1.) Posteriormente se exponen los resultados de las muestras crecidas con composición constante y espesor variable con el objeto de estudiar la variación de la transmitancia, energía de banda prohibida y fotoluminiscencia en función del espesor del ZnO (sección 5.2.2.)

5.2.1. Efecto de la presión parcial de oxígeno

En la tabla 5.I se presenta un resumen de las muestras descritas en este apartado con los resultados obtenidos de la caracterización más importantes y que son explicados a continuación.

Tabla 5.1. Resumen de propiedades ópticas de muestras crecidas con p_{O_2} variable y espesor constante.

Muestra	Espesor (nm)	Composición [Zn] / [O]	n (600 nm)	E_g (eV)	I_{BE} (und. PL)	I_{BE} / I_{BD}
ZnO_20	199±5	46/ 54	1.99 ± 0.01	3.31 ± 0.01	2450	7
ZnO_50	231±5	43/ 57	1.97 ± 0.01	3.42 ± 0.01	2456	0.5
ZnO_83	190±10	43/ 57	2.02 ± 0.01	3.42 ± 0.01	2450	0.5

Índice de refracción y energía de banda prohibida

Mediante la técnica de elipsometría se analizaron aquellas muestras de ZnO crecidas con diferentes p_{O_2} para conocer su índice de refracción n , y su energía de banda prohibida E_g . Como se explicó en detalle en el capítulo 2 de esta tesis, del ajuste de los datos experimentales se obtienen tanto n como k a través de un modelo óptico de Cauchy [15,16], utilizando el programa de simulación *CompleteEasy*. Este modelo, adecuado para materiales dieléctricos ha sido utilizado para la obtención de las constantes ópticas de todas las muestras a excepción de aquella crecida con $p_{O_2} = 15 \%$ la cual, ha sido necesario ajustarla a través de un modelo de Lorentz. Una vez realizados los ajustes empleando los espesores medidos por perfilometría para cada una de las muestras crecidas con p_{O_2} comprendidas entre 15 y 100 %, se tomó el valor de n a 600 nm para cada una, el cual se representa en función de p_{O_2} en la figura 5.1 (eje izquierdo).

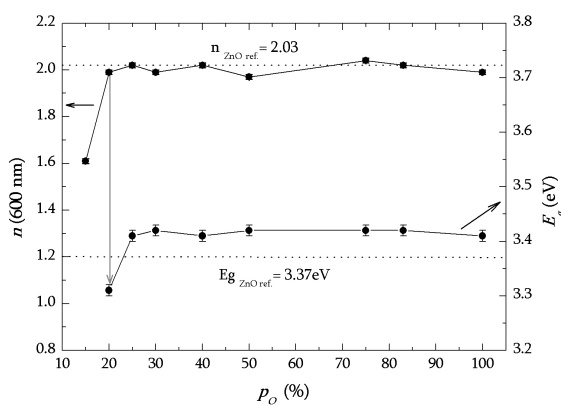


Figura 5.1. Variación de n a 600 nm (eje izquierdo) y de E_g (eje derecho) de películas de ZnO en función de p_{O_2} . Las líneas punteadas representan los valores de referencia para el ZnO.

En todos los casos, a 600 nm el índice de refracción de las láminas de ZnO está cercano al valor de referencia para el ZnO ($n_{ZnO} = 2.03$) [1], (indicado con una línea punteada), a excepción de la muestra depositada con $p_{O_2} = 15 \%$ (p_{O_2} más baja utilizada). Para esta

muestra el índice de refracción es menor evidenciando el carácter metálico de esta película ($n_{Zn} = 1.002$) [17]. El comportamiento observado está completamente de acuerdo con los resultados de RBS expuestos en el capítulo 3 según los cuales esta película, presentaba una incorporación de Zn del 56 % at., considerablemente superior al resto de muestras.

La E_g ha sido calculada a partir del coeficiente de extinción, k , obtenido también del ajuste y asumiendo una transición directa [18] de la siguiente forma [19]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (5.1)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5.2)$$

donde A es una constante, E_g es la energía de banda prohibida y α es el coeficiente de absorción calculado a partir de k . La energía de banda prohibida puede así obtenerse representando $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ y buscando el punto de corte con el eje de ordenadas para transiciones directas permitidas [20] (ver sección 2.2.6 del capítulo 2). La variación de E_g en función de p_{O_2} se ilustra en la figura 5.1 (eje derecho) indicándose con una línea punteada la de referencia para un cristal de ZnO ($E_{g \text{ ZnO}} = 3.37$ eV). En la figura no se representa el dato obtenido para la muestra crecida con $p_{O_2} = 15$ % debido a que, por su carácter metálico, no presenta propiedades semiconductoras como el ZnO y por lo tanto, no presenta energía de banda prohibida. La muestra depositada con $p_{O_2} = 20$ % posee una E_g de 3.31 eV, valor ligeramente inferior al de referencia para el ZnO, mientras que el resto de muestras crecidas con p_{O_2} superiores, la E_g alcanza valores mayores (3.41 ± 0.01 eV).

Los cambios observados en esta serie de muestras siguen la misma tendencia que los experimentos presentados por Tan *et al.* [21], donde se atribuye el desplazamiento de las E_g hacia mayores energías a un descenso de la cristalinidad del material. En este sentido, la serie de muestras de ZnO presentadas en esta sección se comportan de forma semejante puesto que aquellas películas de ZnO que presentan una E_g por encima de la de referencia son a su vez las que poseen una menor calidad cristalina si se comparan con la muestra más estequiométrica, crecida con $p_{O_2} = 20$ %, ZnO_20 tal y como se detalló en el capítulo 3.

Fotoluminiscencia

La técnica de fotoluminiscencia (PL), permite obtener información sobre el grado de cristalinidad de las capas y la naturaleza de los defectos contenidos en el material. En los espectros PL del ZnO pueden diferenciarse dos regiones en función de las contribuciones típicas de su fotoluminiscencia a lo largo del espectro electromagnético:

- Región ultravioleta: Una emisión estrecha conocida como emisión del borde de banda o BE (*band-edge emission*), centrada en ~ 380 nm (3.26 eV) y que se atribuye a la emisión de excitones libres [22,23].
- Región visible: Una emisión ancha conocida como banda de defectos (BD). Esta banda consta de varias componentes asociadas a distintos tipos de defectos [24] de manera que puede hablarse de una emisión en el rojo (~ 705 -640 nm), en el amarillo (~ 577 nm) y en el verde (~ 544 nm). Las más comunes, en el amarillo y en el verde se atribuyen por lo general a exceso y a vacantes de O, respectivamente y estas dos bandas compiten entre sí [25].

Los dos espectros obtenidos para cada muestra (registrados con diferentes filtros como se explicó en el capítulo 2) se muestran, de aquí en adelante, en gráficos independientes enfocándose cada uno en su banda de emisión: BE entre 350 y 450 nm y BD entre 450 y 700 nm. La relación de intensidades entre ambas bandas, I_{BE}/I_{BD} , a la que se ha hecho referencia a lo largo de todo el estudio ha sido obtenida a partir de las intensidades registradas en los espectros PL obtenidos mediante el uso de filtros Raman ya que como se comentó en el capítulo 2, son los que proporcionan una señal constante a lo largo de todo el rango de longitudes de onda estudiado a partir de la cual puede estimarse este cociente de manera adecuada.

La figura 5.2 contiene los espectros PL de muestras de ZnO depositadas con diferente p_{O_2} (20, 50 y 83 %). En la tabla 5.I se indica la relación de intensidades entre las señales de la banda de emisión en el UV (BE) y la banda de defectos (BD) para cada caso.

En todos los espectros aparece la emisión típica del ZnO en la región UV, en la posición comúnmente reportada ($\lambda = 380$ nm) [26,27] y, en la región visible puede observarse para el caso de las muestras ZnO_50 y ZnO_83 una banda de defectos centrada en 575 y 550 nm respectivamente. La ausencia de esta banda en la muestra ZnO_20, indica una mejor calidad cristalina de ésta en comparación con las crecidas a presiones de O_2 superiores. Además, la variación de la relación I_{BE}/I_{BD} con p_{O_2} corrobora la mayor calidad

cristalina de la película ZnO_20 presentando un cociente $I_{BE}/I_{BD} = 7$, muy superior al de las muestras ZnO_50 y ZnO_83 con una relación I_{BE}/I_{BD} de 0.5, indicando una menor concentración de defectos en la muestra depositada con la menor p_{O_2} .

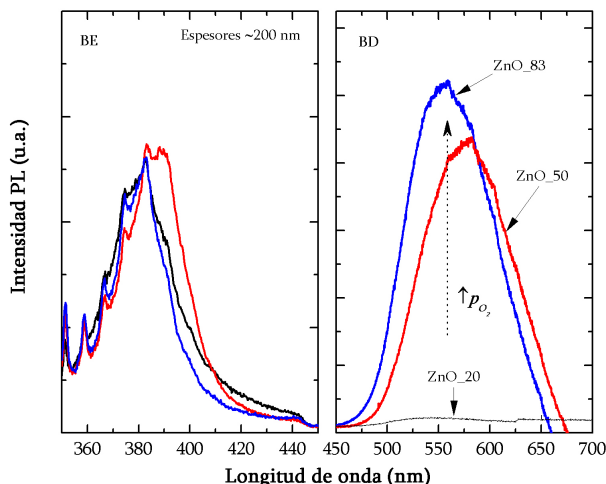


Figura 5.2. Espectros PL (BE) y (BD) de muestras de ZnO de 200 nm de espesor depositadas con $p_{O_2} = 20, 50$ y 83% .

Las emisiones asociadas a defectos presentes en la red del ZnO para las muestras de ZnO_50 y ZnO_83 se posicionan en la región del amarillo indicando la presencia de transiciones producidas entre la banda de conducción y niveles provenientes de O incorporado en la red del ZnO [28]. En este sentido, la muestra crecida con mayor p_{O_2} , ZnO_83, presenta una intensidad de emisión superior, lo que indica una mayor presencia de defectos en la red producidos por O intersticial. La caracterización química por RBS y estructural por DRX y XANES expuesta en el capítulo 3, mostró una presencia de oxígeno en exceso en muestras crecidas con p_{O_2} superiores al 20 % y que este elemento se incorporaba de forma molecular, mermando la calidad cristalina de las capas. De esta forma la muestra ZnO_20 resultó tener una composición más cercana a la estequiométrica y a su vez una mejor calidad cristalina. Las medidas de PL están en total concordancia con estos resultados proporcionados por otras técnicas de análisis estableciéndose así que las muestras depositadas con altas presiones parciales de O_2 presentan una mayor concentración de defectos en la red del ZnO y estos defectos a su vez son asociados a un exceso de oxígeno intersticial incorporado en la capa.

5.2.2. Efecto del espesor

Transmitancia UV-VIS-IR y energía de banda prohibida

El efecto del espesor en la transmitancia óptica de las películas de ZnO se determinó mediante medidas de espectrofotometría en el rango UV-VIS-IR (longitudes de onda entre 300 y 2000 nm) tomando como línea base el espectro del aire en películas estequiométricas crecidas con p_{O_2} fija de 20 % (ZnO_20) sobre substratos de vidrio tipo Corning.

Tabla 5.II. Resumen de propiedades ópticas (transmitancia y E_g) de muestras crecidas con espesor variable y p_{O_2} constante de 20 %.

Espesor (nm)	Composición [Zn] / [O]	Transmitancia (%)	E_g (eV)
47±2	46/ 54	80	3.22±0.03
151±5			
193±3			

En la figura 5.3 se presenta la variación de la transmitancia con la longitud de onda para muestras de ZnO crecidas con $p_{O_2} = 20$ % y espesores variables (47 ± 2 , 151 ± 5 y 193 ± 3 nm) sobre substratos de vidrio, así como el espectro de transmitancia correspondiente al vidrio utilizado (línea negra).

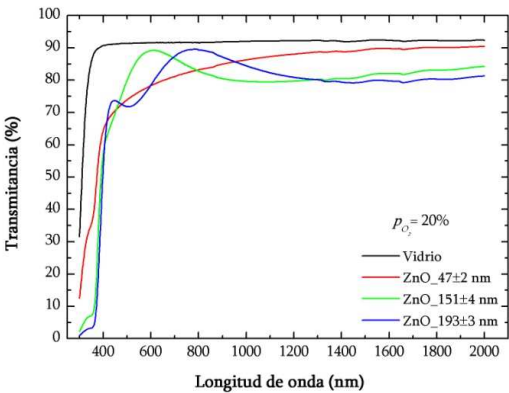


Figura 5.3. Espectros de transmitancia de muestras de ZnO con diferente espesor depositadas con $p_{O_2} = 20$ % junto con el espectro del vidrio utilizado como sustrato.

Las películas de ZnO crecidas presentan una alta transmitancia, promedio del 80 %, para longitudes de onda comprendidas entre 400 y 2000 nm. A energías superiores (o longitudes de onda por debajo de los 400 nm) los fotones tienen la suficiente energía para promocionar electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción produciéndose absorción, lo que se traduce en una caída de la transmisión medida. Esta

caída de transmisión se observa a una longitud de onda en torno a 400 nm, del orden de los valores reportados en la literatura [29, 30] para capas de ZnO con buenas propiedades estructurales y confirmando así los resultados de la caracterización estructural que se han mostrado en el capítulo 3, sección 3.5.

El efecto del aumento del espesor del ZnO se ve reflejado claramente en la forma de las curvas de transmitancia. Las películas, debido a un fenómeno de interferencia entre la luz y las dos interfases presentes (aire y sustrato), definen unas curvas de transmitancia con un comportamiento sinusoidal cuyas interferencias aumentan su frecuencia al aumentar el espesor de las capas de ZnO [31]. Ha de notarse que la muestra crecida con el menor espesor presenta una diferencia en el borde de absorción (o caída de la transmisión) en comparación con las otras dos. Para analizar este comportamiento detalladamente se ha calculado el coeficiente de absorción α , para cada muestra a través de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.3)$$

donde d es el espesor de la película medido por perfilometría y T es la transmitancia normalizada con respecto a la del vidrio base para extraer solo la contribución de la capa de ZnO:

$$T(\lambda) = \frac{T_{muestra}(\lambda)}{T_{vidrio}(\lambda)} \quad (5.4)$$

De esta manera puede representarse α en función de la energía del fotón ($h\nu$) tal y como se muestra en la figura 5.4. Las dos muestras crecidas con espesores superiores a 150 nm (representadas en azul y verde), poseen una absorción similar, decayendo ésta a partir de 3 eV para hacerse prácticamente nula por debajo de esta energía, comportamiento típico en semiconductores transparentes. Sin embargo, la muestra con 47 nm de espesor difiere en su curva de absorción, de manera que ésta decrece progresivamente al disminuir la energía del fotón pero no llega a hacerse nula. Este comportamiento indica que el espesor crecido en este caso no es el suficiente requerido para realizar un análisis óptico apropiado del material, ya que se presentan fenómenos de dispersión de la luz [32] que son típicos en materiales semiconductores como el que se está estudiando. Por esta razón, los espesores crecidos para la caracterización óptica de las capas de ZnO fueron elegidos en torno a los 200 nm para evitar así estos comportamientos.

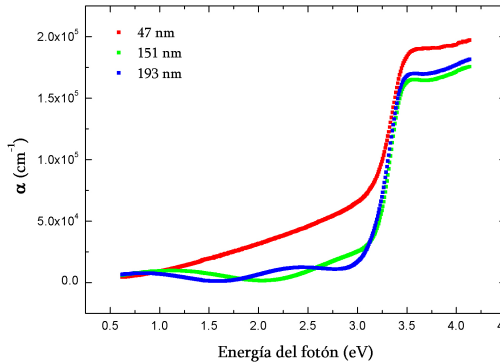


Figura 5.4. Variación del coeficiente de absorción α , en función de la energía del fotón para muestras de ZnO con diferentes espesores.

La E_g se ha calculado a partir de α a través de la ecuación (2) descrita anteriormente y en la figura 5.5 se ven representadas para las tres muestras de ZnO con espesores variables. En los tres casos la E_g calculada es similar resultando en un valor medio de 3.22 ± 0.03 eV. Este valor es cercano al calculado a partir de las medidas tomadas por elipsometría, que resultó ser 3.31 eV, para la muestra crecida bajo las mismas condiciones de depósito (ZnO_20).

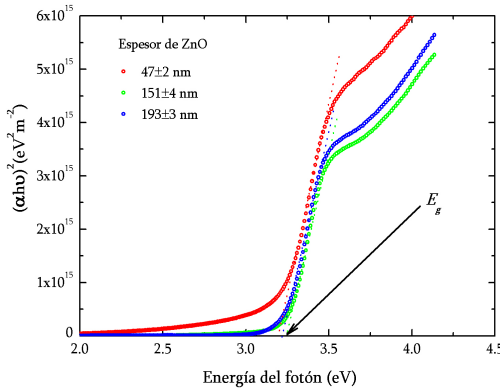


Figura 5.5. Representación de la energía de banda prohibida de muestras de ZnO de diferentes espesores crecidas con $p_{O_2} = 20\%$.

La diferencia de 0.1 eV observada reside en los distintos sustratos empleados en cada caso. Mientras que para las medidas de elipsometría se utilizaron muestras crecidas sobre sustratos de silicio monocristalino, para las medidas de transmitancia por espectrofotometría se emplearon sustratos de vidrio. En el primer caso se trata de un material cristalino con el cual el ZnO forma una interfase abrupta, como se constató con las medidas de RBS mostradas en el capítulo 3. En el segundo caso, el sustrato de vidrio es un material amorfo sobre el cual, aunque no se ha podido cuantificar experimentalmente en esta tesis, se sabe que existe una cierta difusión entre el vidrio y

la película depositada formándose una fina película de un material mixto en la intercara [33].

Por esta razón, y para obtener resultados comparables para todas las muestras, los cálculos de E_g utilizados para el análisis óptico son aquellos obtenidos de las medidas efectuadas en muestras crecidas sobre substratos de vidrio puesto que son además, los usados para llevar a cabo las medidas de transmitancia por espectrofotometría.

Fotoluminiscencia

En la figura 5.6 se muestran los espectros PL de esta serie de muestras de ZnO crecidas con p_{O_2} fija (20 %) para un rango de espesores comprendidos entre 19 y 332 nm. La diferencia de espesores con respecto a la serie de muestras empleada para las medidas de transmitancia es debida a que aquellas crecidas sobre vidrio se realizaron en experimentos posteriores exclusivamente para poder realizar dichas medias.

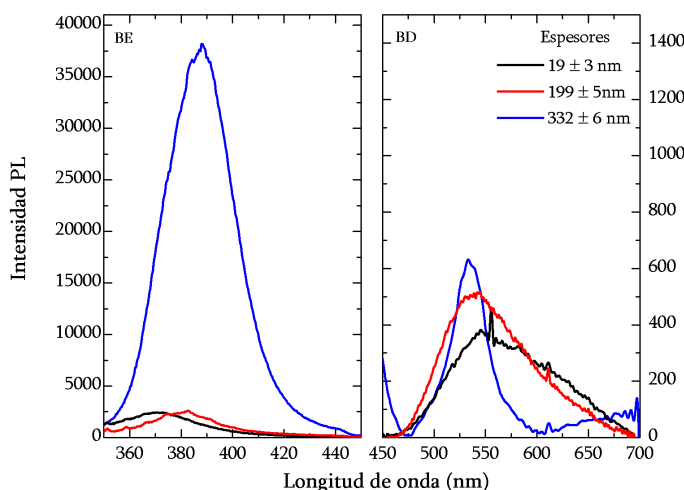


Figura 5.6. Espectros PL (BE) y (BD) de muestras de ZnO de espesores entre variables crecidas con $p_{O_2} = 20\%$.

Los resultados de PL mostrados indican que la principal diferencia entre los espectros obtenidos reside fundamentalmente en la intensidad de emisión UV la cual aumenta conforme aumenta el espesor de la capa de ZnO como ya se ha reportado con anterioridad [34], como consecuencia de una mejora en la calidad cristalina de las capas. Los defectos incorporados causan imperfecciones en el cristal siendo responsables de transiciones no radiativas que producen la consecuente reducción de la intensidad de

emisión en películas de ZnO de espesores más bajos [29]. El rasgo más interesante observado en esta serie de espectros PL es la baja contribución de la banda de emisión en el visible (nótese que la escala utilizada en el espectro BD se ha ampliado para magnificar la señal), atribuida a defectos en el material cuya intensidad es muy baja (por debajo de las 600 cuentas) para todo el rango de espesores estudiado. Según estas observaciones el espesor de las películas de ZnO es una variable fuertemente influyente en la eficiencia de fotoluminiscencia UV pero, sin embargo no produce variaciones en la respuesta PL en el visible y por lo tanto en la incorporación de defectos en las capas. Dado esto, los defectos presentes en el material estudiado están siendo incorporados bien en los primeros estadios del crecimiento de las capas o bien en la superficie de las mismas o lo que es lo mismo, en las interfases de las muestras.

Tabla 5.III. Resumen de resultados PL obtenidos en muestras crecidas con espesor variable y p_{O_2} constante de 20 %.

Espesor (nm)	Composición [Zn] / [O]	I _{BE}	I _{BE} / I _{BD}
19±3		2434	7
199±5	46/54	2542	8
332±6		38052	40

Los resultados de PL expuestos en este apartado constatan que el ZnO estequiométrico crecido por *sputtering* magnetrón reactivo presenta una buena efectividad de fotoluminiscencia UV incluso para espesores menores que 20 nm y este hecho es consecuencia de la existencia de una red cristalina con baja concentración de defectos y una gran de calidad, en total acuerdo con los resultados DRX mostrados en el capítulo 3.

5.3. Caracterización óptica de películas delgadas de Zn-Ti-O

En esta sección se detalla la caracterización óptica de las láminas delgadas de ZnO con titanio incorporado descritas en el capítulo 4 para conocer la influencia en la transmisión, la energía de banda prohibida y la fotoluminiscencia de diferentes concentraciones de Ti en su estructura. A modo de recordatorio se resume en la tabla 5.III la serie de muestras crecidas por *sputtering* de un blanco mixto de Zn/Ti sección 4.2) y por co-*sputtering* de dos blancos independientes de Zn y Ti (sección 4.3) junto con la concentraciones de Ti incorporado para cada una, obtenidas a partir de medidas de RBS. Se adjunta además una muestra de ZnO estequiométrica a efectos comparativos.

Como se discutió en el capítulo 4, el crecimiento de muestras a partir de un blanco mixto resultó en una incorporación constante de 2.2 % at de Ti, independientemente de la p_{O_2} utilizada durante el proceso. Sin embargo, mediante *co-sputtering* reactivo, variando la relación de potencias suministradas a los cátodos de Zn y Ti se obtuvieron películas de ZnO con diferente contenido de titanio, desde una concentración inferior a 0.9 % at. hasta un máximo de 18.2 % at. Una posterior caracterización estructural de dichas muestras mediante la técnica de XANES (sección 4.5.3) permitió diferenciar tres tipos de estructura en función de la concentración de Ti en la capa crecida. Niveles de incorporación por debajo del 3 % at. mantienen la estructura tipo wurtzita (*w*-ZnO) inicial del ZnO estequiométrico donde los átomos de Ti se incorporan sustituyendo los Zn formando así un ZnO dopado. Las películas van perdiendo cristalinidad con la creciente incorporación de titanio, según resultados de DRX (sección 4.4.2.) de manera que para concentraciones superiores la estructura (*w*-ZnO) pierde contribución presentándose la fase hexagonal del titanato de zinc, $ZnTiO_3$, y obteniéndose así un óxido mixto. Para la mayor concentración en la estructura del ZnO (18.2 % at.), la fase *w*-ZnO es minoritaria y las muestras se amorfizan haciéndose predominante la fase *h*- $ZnTiO_3$.

Tabla 5.III. Resumen de muestras de ZnO con Ti incorporado crecidas a partir de un blanco compuesto y por *co-sputtering* con los resultados ópticos más importantes obtenidos

Método	Muestra	p_{O_2}	Espesor (nm)	[Ti] (% at.)	T (%)	E_g (eV)	I_{BE} (und.PL)	I_{BE} / I_{BD}
Blanco compuesto	ZnTi_10mix	10	202±3			3.38		
	ZnTi_20mix	20	206±3	2.2	84	3.39		
	ZnTi_30mix	30	203±9			3.41		
Co-sputtering	Zn/Ti-100/10		195±2	<0.9		3.29	4665	8.5
	Zn/Ti-100/60		193±5	0.9		3.32		
	Zn/Ti-100/100	20	192±8	1.2	83	3.35		
	Zn/Ti-60/100		192±5	4.1		3.59	140	0.12
	Zn/Ti-10/100		51±6	18.2		3.93	123	0.4
	ZnO	20	193±3	-	80	3.23	2450	7

En el apartado siguiente se detalla la caracterización óptica realizada a esta serie de muestras, en primer lugar la transmitancia óptica en el rango UV-VIS-IR y la E_g , y seguidamente se exponen las medidas de PL, para finalmente relacionar de los resultados obtenidos con las diferencias estructurales observadas.

5.3.1. Películas de Zn-Ti-O crecidas a partir de un blanco compuesto

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la caracterización óptica de muestras crecidas a partir de un blanco compuesto de Zn/Ti con p_{O_2} variable y espesores en torno a 200 nm. A efectos comparativos se incluyen los resultados para una película de ZnO del mismo espesor.

Transmitancia UV-VI-NIR y energía de banda prohibida

La transmitancia obtenida, representada en la figura 5.7-a), está por encima del 84 % en el rango de longitudes de onda entre 400 y 2000 nm, apreciándose un claro incremento en la transparencia con respecto a las películas de ZnO.

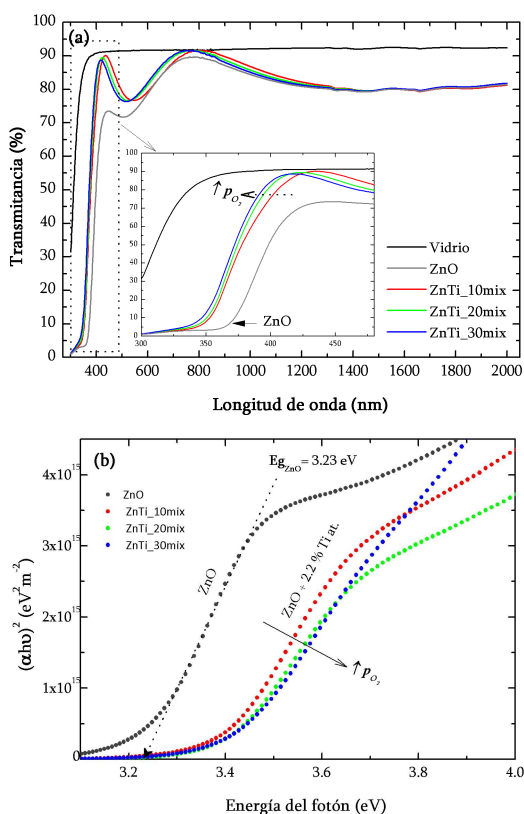


Figura 5.7. Espectros de transmitancia de muestras de Zn-Ti-O crecidas a partir de un blanco compuesto de Zn/Ti junto con el espectro del sustrato de vidrio y de una muestra de ZnO como referencia (a). Representación de la E_g para cada una de las muestras (b).

Debido a que las muestras no presentan diferencias significativas ni en composición ni en espesor, no existe diferencia en sus curvas de transmisión aunque sí lo hacen con respecto a la muestra estequiométrica de ZnO (sin Ti incorporado).

Básicamente, se aumenta el máximo de transmisión situado a 400 nm y el borde de absorción (caída de transmisión) experimenta un desplazamiento hacia el azul (hacia menores longitudes de onda), como puede verse más claramente en el gráfico interno de esta figura. Para analizar más detalladamente el borde de absorción de estas muestras se representa la energía de banda prohibida en la figura 5.7-b). La dependencia lineal de $(\alpha h\nu)^2$ con la energía indica que las películas crecidas son semiconductoras con una transición de tipo directa. En la siguiente tabla 5.III se detallan los valores de E_g obtenidos para esta serie de muestras. Partiendo de un ZnO estequiométrico cuya E_g es de 3.23 eV, la incorporación de Ti en un 2.2 % at. produce un aumento de esta banda de energía hasta 3.41 eV. Este comportamiento es debido al efecto de Moss-Burstein que será explicado en más detalle en la siguiente sección en el análisis de las películas de ZnO con diferentes concentraciones de Ti incorporado. En estos resultados se aprecia un aumento de E_g conforme aumenta la concentración de O en las capas incluso para tenues diferencias en la cantidad de oxígeno incorporado, aunque estos cambios no pueden considerarse significativos ya que están dentro del margen de error del cálculo.

De aquí en adelante, se incluirá la muestra ZnTi_20mix en el análisis de resultados de las muestras de Zn-Ti-O crecidas por *co-sputtering*, dado que su incorporación en Ti se encuentra en un valor intermedio entre ellas y fue además crecida con la misma p_{O_2} .

5.3.2. Películas de Zn-Ti-O crecidas por *co-sputtering*

Transmitancia UV-VIS-NIR y energía de banda prohibida

En la figura 5.8 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para la serie de muestras crecidas por *co-sputtering* y detalladas en la tabla 5.III. Se incluye también el espectro del sustrato de vidrio y el de una lámina de ZnO estequiométrico. Estas muestras con contenidos crecientes de Ti presentan, en el rango de longitudes de onda entre 400 y 2000 nm, una elevada transparencia promedio del 83 %, a excepción de la capa de ZnO con la máxima concentración de Ti, cuya curva de transmisión difiere de las demás. Esta diferencia óptica presentada se debe al espesor de la capa crecida, que siendo de 51 ± 6 nm, está muy por debajo del resto de las muestras con espesores en torno a 200 nm. Además su borde de absorción cae a longitudes de onda más bajas, como se ve más claramente en el gráfico interno de la figura, en comparación con el resto de

las muestras y este comportamiento puede analizarse más detalladamente a través del coeficiente de absorción representado en la figura 5.9.

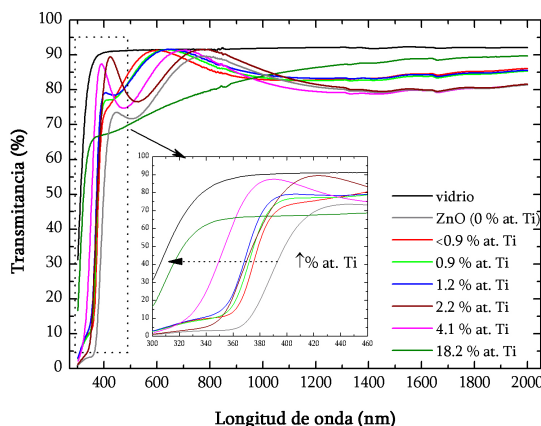


Figura 5.8. Espectros de transmitancia de muestras de Zn- Ti- O con diferente contenido en Ti. Se adjuntan también espectros de una lámina de ZnO y del vidrio utilizado de sustrato como referencias.

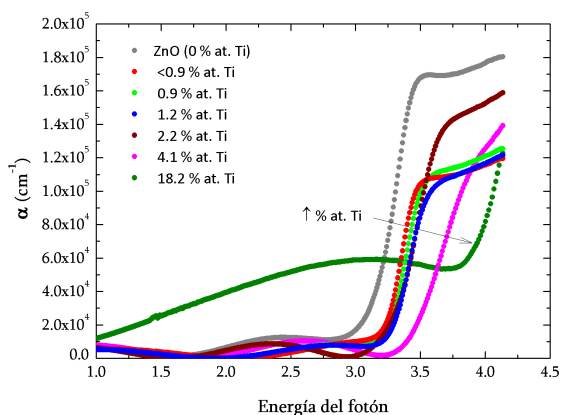


Figura 5.9. Variación del coeficiente de absorción α , en función de la energía para películas de ZnO con diferente concentración de Ti incorporado (desde 0 hasta 18.2 % at.).

Existen claras diferencias en cuanto a la energía a la cual se produce la caída de la absorción, desplazándose ésta a mayores energías conforme aumenta la cantidad de Ti incorporado. Todas las muestras con Ti incorporado, junto con la lámina delgada de ZnO, presentan un comportamiento de absorción semejante y característica de un material semiconductor presentando transparencia para energías inferiores a la energía de absorción. Sin embargo, la muestra de ZnO con el máximo contenido en Ti

incorporado presenta absorción, como puede observarse, para todo el rango de energías. En primer lugar este rasgo puede deberse al espesor reducido de esta lámina en comparación con el resto y, en segundo lugar, a la formación de un material diferente, de acuerdo con los resultados de XANES, como se explica a continuación a través de la energía de banda prohibida calculada y representada en la figura 5.10. Se observa claramente la influencia de la incorporación de Ti en las películas de ZnO de tal forma que, partiendo de un ZnO estequiométrico con $E_g = 3.23$ eV, el incremento de la concentración de Ti en las capas provoca un desplazamiento en E_g hacia mayores energías.

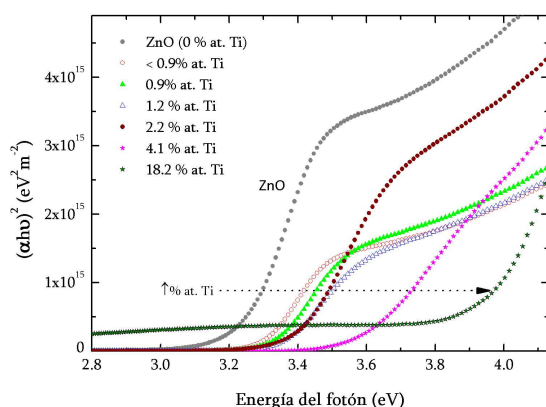


Figura 5.10. Representación de la obtención de la E_g de muestras de Zn-Ti-O con diferente contenido en Ti y de una muestra de referencia de ZnO.

Este comportamiento, como se ha mencionado anteriormente, es conocido como el desplazamiento de Moss-Burstein [35]. De acuerdo a esta teoría, en películas de ZnO con altos niveles de dopaje, las partículas dadoras (electrones) ocupan los niveles más bajos en energía de la banda de conducción. Según el principio de Pauli, los electrones tienden a situarse en niveles energéticos de forma que ocupen en mayor número ellos y, si consideramos que las transiciones ópticas son verticales, entonces los electrones de valencia necesitan una energía extra para ser excitados hasta niveles más energéticos de la banda de conducción. Es por ello que la energía de banda prohibida del ZnO con Ti incorporado es mayor que la de un ZnO sin dopar. En base a estas observaciones y coincidiendo con los resultados de XANES, estas películas de ZnO con Ti incorporado pueden diferenciarse en tres grupos, en función de la energía de banda prohibida y de la estructura de enlace, ilustrados en la figura 5.11:

1. Zn-Ti-O con $[Ti] < 3$ % at.: películas con estructura tipo wurtzita en las que los átomos de Ti se incorporan en la estructura del ZnO sustituyendo a los átomos de Zn y por lo tanto formando un ZnO dopado con Ti. Las E_g calculadas (3.29-3.35

eV) para estas muestras son superiores aunque cercanas a la correspondientes para el ZnO sin dopar.

2. Zn-Ti-O con $[Ti] = 3-18\%$ at.: película con una combinación de estructuras tipo wurtzita procedente del ZnO y tipo ilmenita, del compuesto $ZnTiO_3$, que forman una fase mixta. La energía de banda prohibida (3.58 eV) es considerablemente superior a la correspondiente para el ZnO sin incorporación de Ti.
3. Zn-Ti-O con $[Ti] > 18\%$ at.: película amorfa con una contribución minoritaria de estructura tipo wurtzita y con predominio de la fase titanato de zinc. La energía de banda prohibida de 3.93 eV está lo suficientemente desplazada de la correspondiente al ZnO inicial como para no poderse justificar por el efecto del dopaje sino que es debida a la formación de otro compuesto diferente (titanato de zinc) del ZnO de partida.

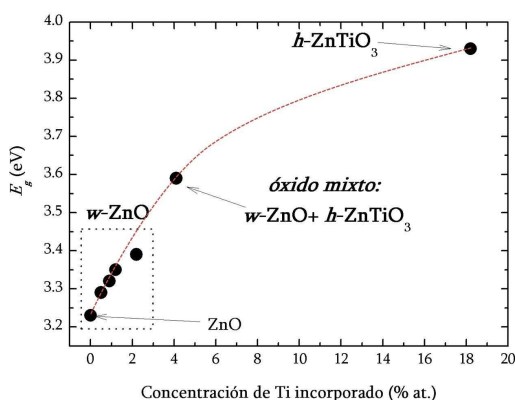


Figura 5.11. Variación de la energía de banda prohibida con la cantidad de Ti incorporado en películas de ZnO.

Fotoluminiscencia

En la figura 5.12 se presentan los espectros PL de una selección de muestras de ZnO con Ti incorporado. Estas películas presentan contenidos en Ti de < 0.9 , 4.1 y 18.2% at. con estructuras tipo wurtzita ($w\text{-ZnO}$), mixta de tipos wurtzita e ilmenita y mayoritariamente ilmenita, respectivamente. Se incluye también el espectro para una muestra de ZnO estequiométrico. La película de ZnO de referencia presenta una fotoluminiscencia UV a 380 nm y una banda de defectos en la región visible cuyo cociente de intensidades es de 7. La incorporación de una cantidad de Ti inferior a 0.9% at. en la película de ZnO provoca un incremento de ambas señales PL (BE y BD)

aumentando el cociente I_{BE}/I_{BD} de 7 a 8.5 con respecto a la muestra de ZnO sin dopar, y experimentando un incremento del 50 % en la intensidad de la emisión BE indicando así un importante aumento en la eficiencia PL en el UV. Este comportamiento se atribuye a la mejora de la calidad cristalina experimentada por esta muestra, tal y como mostraban los resultados de DRX expuestos en el capítulo 4, según los cuales, la intensidad del pico de difracción para la orientación (002) era mayor en comparación con la muestra de ZnO.

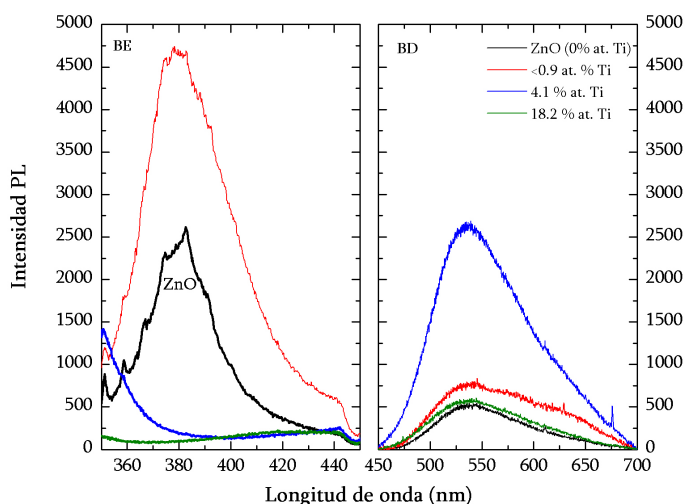


Figura 5.12. Espectros PL obtenidos con filtros Raman (a) y filtros PL (b) de muestras de Zn-Ti-O con diferente contenido en Ti y de espesores 200 nm.

Por lo tanto, con las medidas de PL se corrobora la mejora de la calidad cristalina y la menor concentración de defectos en muestras con un nivel de dopaje inferior al 0.9 % at. Para mayores concentraciones de Ti en la estructura (4.1 y 18.2 % at.), la fotoluminiscencia típica del ZnO se pierde no existiendo evidencia de emisión UV. Estas muestras corresponden a un óxido mixto de ZnO y ZnTiO_3 (4.1 % at. Ti) y a una fase amorfa de ZnTiO_3 (18.2 % at.), respectivamente. Por tanto, la desaparición del pico de emisión para estas dos muestras está relacionada con la presencia de la fase amorfa de titanato que es un material que no presenta fotoluminiscencia en el UV. La presencia de una banda de defectos intensa para la muestra con un 4.1% at. Ti denota la existencia de un ZnO dentro de una fase mixta cuya estructura esta distorsionada por el Ti incorporado. Esta emisión en el visible disminuye para el caso de la muestra con mayor

contenido en Ti, ya que posee una estructura predominante de titanato (ZnTiO_3) y en mucha menor medida presencia de fase $w\text{-ZnO}$.

Se han realizado también medidas de PL de la serie de muestras ultra-finas de ZnO con concentración de Ti incorporado variable y espesores inferiores a 40 nm, descritas en sección 4.5. En la figura 5.13 se puede ver que el comportamiento de las muestras es análogo al observado para la serie con espesores superiores (figura 5.12), pero sin embargo es interesante destacar que la muestra con una incorporación de Ti inferior al 0.9 % at. presenta una relación de intensidades I_{BE}/I_{BD} de 14, superior a la obtenida para muestras con espesores mayores indicando una mayor eficiencia de emisión.

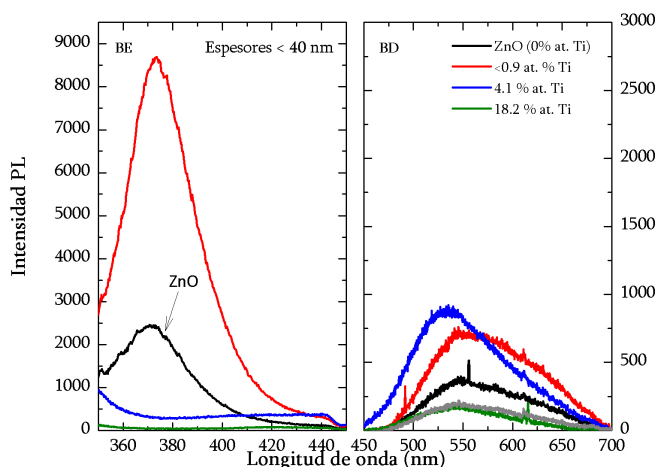


Figura 5.13. Espectros PL (BE) y (BD) de muestras de Zn-Ti-O con diferente contenido en Ti y de espesores inferiores a 40 nm.

A partir de estos resultados se ha podido concluir que la incorporación de Ti en diferentes niveles de concentración en las películas delgadas de ZnO mantiene la elevada transmitancia visible del material original pudiéndose además controlar la E_g aumentándola desde 3.22 eV (ZnO) hasta 3.9 eV mediante la incorporación creciente de Ti. Además, la emisión PL en la región UV más eficiente encontrada ha sido para la película de ZnO con la mínima concentración de Ti incorporado, <0.9 % at. Para complementar estos resultados ópticos se presentan en el siguiente apartado medidas de resistividad eléctrica efectuadas a las muestras con incorporación variable de Ti con el fin de poder establecer una correlación entre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

5.4. Caracterización eléctrica

Para tener una completa caracterización de las películas delgadas de ZnO y de ZnO con Ti incorporado, además del estudio óptico llevado a cabo, es preciso realizar una caracterización eléctrica puesto que, este tipo de recubrimientos son comúnmente empleados además de por su alta transparencia y eficiencia PL, por su baja resistividad. Para ello se han efectuado medidas de resistividad a la serie de muestras de ZnO con diferentes concentraciones de Ti para estudiar cómo es afectada la conductividad de la capa de ZnO con la incorporación de Ti. El cálculo de la resistividad de las muestras fue realizado a partir de medidas de conductividad eléctrica como se ha explicado en el capítulo 2 de esta tesis. En la figura 5.14 se representa la variación de la resistividad en función de la concentración de Ti incorporado en películas de Zn-Ti-O con espesores inferiores a 40 nm. Se ha incluido el dato obtenido para una muestra de ZnO crecida con un espesor similar, cuya resistividad es de $1.54 \Omega\cdot\text{cm}$.

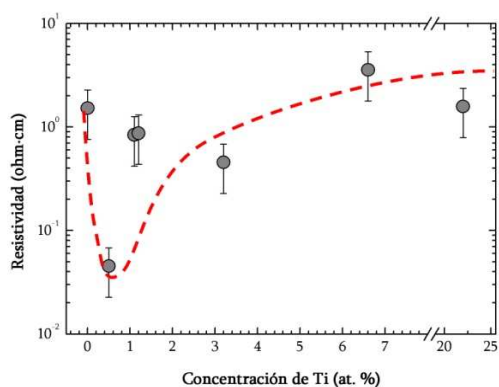


Figura 5.14. Variación de la resistividad con la concentración de Ti en películas de Zn-Ti-O. La línea punteada es una guía para el ojo del lector.

Cuando se incorpora la mínima cantidad posible de Ti, en nuestro caso $< 0.9 \%$ at. , se consigue el valor más bajo de resistividad, $4.5 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$. Para niveles de incorporación de Ti superiores, la resistividad aumenta manteniéndose por encima de $4 \times 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$. Estos resultados indican que el comportamiento óptimo del Ti como dopante del ZnO solo se consigue para concentraciones por debajo del 1% at. Además, en el estudio de la estructura cristalina realizado en la sección 4.4.2 en muestras de Zn-Ti-O de 200 nm de espesor, se mostraba como las muestras con una concentración de Ti por debajo del 1% at. presentaban una calidad cristalina muy superior a la del ZnO de partida. Se ha visto que semiconductores con ausencia de orden en su estructura, es decir, amorfos, presentan un deterioro de la movilidad de los portadores de carga y por lo tanto, de su

conductividad en comparación con materiales cristalinos [36]. Por ello, esta mejora de la cristalinidad explicaría la disminución de la resistividad observada para esta muestra. Estas observaciones están, no sólo en plena concordancia con los resultados obtenidos para la estructura cristalina, sino que, además, coinciden con los extraídos de la caracterización óptica. Más concretamente con las medidas de PL según las cuales, la máxima eficiencia de emisión en el UV fue experimentada por la muestra con un dopaje inferior al 1 % at. en Ti que como se ha visto en este apartado, posee la menor resistividad. En la literatura reciente, se ha reportado un comportamiento parecido, pero con una concentración atómica de Ti límite de 1.3 % at., para 500 nm [37] y 650 nm [38] de espesor en películas de TZO, con una resistividad óptima de $9.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y $3.82 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente. Los valores de resistencia comúnmente reportados para películas TZO [37–41] están por debajo de los valores que se han medido en estas láminas ultrafinas de ZnO con Ti incorporado. A este respecto, es importante indicar que existen trabajos como el detallado en la referencia [40] donde, disminuyendo el espesor de la película de TZO desde 950 a 30 nm, se produce un incremento de un orden de magnitud en la resistividad.

5.5. Conclusiones

En este capítulo se ha detallado en primer lugar la caracterización óptica realizada a películas delgadas de ZnO con espesor variable la cual ha confirmado, que el material crecido presenta una elevada transmitancia óptica en el rango VIS-IR para los espesores estudiados y que su energía de banda prohibida corresponde al valor de referencia para un cristal puro de ZnO. Además, las medidas de PL han constatado los resultados estructurales obtenidos en el capítulo 3, indicando una buena calidad cristalina para las capas de ZnO estequiométricas con una baja concentración de defectos en su estructura.

Las películas delgadas de ZnO no estequiométricas, presentan una energía de banda prohibida por encima del valor de referencia para el ZnO debido a la distorsión de la red del material provocada por la incorporación de oxígeno en exceso. Esta característica del material se manifiesta por la presencia de una banda de defectos en la región visible del espectro PL. En base a estos resultados, es posible controlar la emisión fotoluminiscente de películas delgadas de ZnO través de la composición de las mismas, y en consecuencia

a través de los parámetros del proceso, presión parcial de oxígeno y tiempo de deposición. De esta forma se pueden crecer recubrimientos con emisión UV y/o visible controlada.

En cuanto a las películas de ZnO con diferente concentración de Ti incorporado se ha establecido una estrecha relación entre la concentración de Ti, la estructura cristalina de los recubrimientos y su respuesta óptica. Manteniéndose para todas las muestras una transmitancia óptica superior al 84 %, tanto la E_g como la PL están determinadas por la estructura de las películas de manera que para bajas incorporaciones en Ti (< 3 % at.) se mantiene la estructura (tipo wurtzita) y E_g y PL originales del ZnO inicial. En concreto, para una incorporación de Ti inferior al 0.9 % at. se registran unas propiedades de gran interés desde el punto de vista de su aplicación como recubrimientos conductores transparentes obteniéndose la mínima resistividad dentro del estudio realizado manteniendo una elevada transparencia. No solo se consiguen estas propiedades sino que además, la calidad cristalina junto con la emisión fotoluminiscente es excelente siendo de esta forma la muestra crecida con las propiedades más interesantes de máxima eficiencia PL en el UV y mínima resistividad combinadas con una alta calidad cristalina como mostraron los resultados de DRX del capítulo anterior a éste. Para mayores contenidos en Ti de hasta un 18 % at., la formación de una fase mixta con combinación de estructuras tipo wurtzita del ZnO e ilmenita del ZnTiO_3 produce un aumento de la E_g hasta 3.6 eV y una pérdida de la emisión PL. Finalmente, las propiedades ópticas del ZnO son completamente anuladas con la incorporación de una concentración de 18 % at. de Ti provocada por la formación y predominio del compuesto ZnTiO_3 .

Los resultados obtenidos indican que mediante el control de las condiciones de crecimiento se pueden fabricar recubrimientos de ZnO y de ZnO con Ti incorporado con una estructura predeterminada que permite ajustar a medida sus propiedades ópticas, esto es su transmitancia y emisión en el visible así como sus propiedades eléctricas de acuerdo a las necesidades requeridas.

5.6. Referencias

- [1] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, 2008.

- [2] D. Look, D. Reynolds, J. Szelove, R. Jones, C. Litton, G. Cantwe, Solid State Communications 105 (1998) 399–401.
- [3] X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, Applied Physics Letters 78 (2001) 2285.
- [4] K.-H. Bang, D.-K. Hwang, J.-M. Myoung, Applied Surface Science 207 (2003) 359–364.
- [5] S. Ohara, Solid State Ionics 172 (2004) 261–264.
- [6] T. Koida, S.F. Chichibu, a. Uedono, a. Tsukazaki, M. Kawasaki, T. Sota, Y. Segawa, H. Koinuma, Applied Physics Letters 82 (2003) 532.
- [7] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, Applied Physics Letters 78 (2001) 3824.
- [8] A. Anders, S.H.N. Lim, K.M. Yu, J. Andersson, J. Rosén, M. McFarland, J. Brown, Thin Solid Films 518 (2010) 3313–3319.
- [9] V. Assuncao, I. Ferreira, R. Martins, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, Thin Solid Films 427 (2003) 401–405.
- [10] M. Gabás, P. Díaz-Carrasco, F. Agulló-Rueda, P. Herrero, a. R. Landa-Cánovas, J.R. Ramos-Barrado, Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (2011) 2327–2334.
- [11] L.-W. Chang, Y.-C. Sung, J.-W. Yeh, H.C. Shih, Journal of Applied Physics 109 (2011) 074318.
- [12] Z.-L. Tseng, P.-C. Kao, C.-S. Yang, Y.-D. Juang, Y.-M. Kuo, S.-Y. Chu, Journal of The Electrochemical Society 158 (2011) J133.
- [13] R.K. Sharma, S. Patel, K.C. Pargaian, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 3 (2012) 035005.
- [14] G. Brauer, J. Kuriplach, C.C. Ling, a B. Djurišić, Journal of Physics: Conference Series 265 (2011) 012002.
- [15] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, New York, 1999.
- [16] K.-M. Lin, K.-Y. Chou, P.-M. Chen, Physica Status Solidi (C) 5 (2008) 3128–3131.
- [17] WebElements: The Periodic Table on the Web, [Http://www.webelements.com/](http://www.webelements.com/), n.d.
- [18] F. Paraguay, W.L. Estrada, D.R.N. Acosta, E. Andrade, M. Miki-yoshida, Thin Solid Films 350 (1999) 192–202.

- [19] S.R. Bare, U.O.P. Llc, D. Plaines, Interpretation of X-ray Absorption Near Edge Structure, 2005.
- [20] I.K. Zawawi, R.A. Abd-Alla, Thin Solid Films 339 (1999) 314–319.
- [21] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang, S.J. Chua, Journal of Applied Physics 98 (2005) 013505.
- [22] N. Ohashi, T. Sekiguchi, K. Aoyama, T. Ohgaki, Y. Terada, I. Sakaguchi, T. Tsurumi, H. Haneda, Journal of Applied Physics 91 (2002) 3658.
- [23] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G.K.L. Wong, J.B. Ketterson, Applied Physics Letters 75 (1999) 2761.
- [24] H.C. Ong, G.T. Du, Journal of Crystal Growth 265 (2004) 471–475.
- [25] M. Wang, K.E. Lee, S.H. Hahn, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, E.W. Shin, C. Park, Materials Letters 61 (2007) 1118–1121.
- [26] D.M. Bagnalp, Y.F. Chen, M.Y. Shenb, Z. Zhu, T. Gotob, T. Yaoa, Journal of Crystal Growth 185 (1998) 605.
- [27] Y. Chen, D.M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, Journal of Applied Physics 84 (1998) 3912.
- [28] W. Chamorro, D. Horwat, P. Pigeat, P. Miska, S. Migot, F. Soldera, P. Boulet, F. Mücklich, Journal of Physics D: Applied Physics 46 (2013) 235107.
- [29] X.M. Teng, H.T. Fan, S.S. Pan, C. Ye, G.H. Li, Journal of Physics D: Applied Physics 39 (2006) 471–476.
- [30] S. Flickyngerova, K. Shtereva, V. Stenova, D. Hasko, I. Novotny, P. Sutta, E. Vavrinsky, Applied Surface Science 254 (2008) 3643–3647.
- [31] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilcan, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 8 (2006) 1410–1413.
- [32] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Crystal Research and Technology 35 (2000) 1193–1202.
- [33] S. Xilian, S. Jianda, Applied Surface Science 253 (2006) 2093–2095.
- [34] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim, S.Y. Lee, Applied Surface Science 186 (2002) 474–476.
- [35] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Philadelphia, 1976.
- [36] T. Kamiya, M. Kawasaki, MRS Bulletin 33 (2008) 1061–1066.
- [37] J.-L. Chung, J.-C. Chen, C.-J. Tseng, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 535–539.

- [38] J. Lu, Y. Lu, S. Tasi, T. Hsiung, H. Wang, L. Jang, *Optical Materials* 29 (2007) 1548–1552.
- [39] Y.-M. Lu, C.-M. Chang, S.-I. Tsai, T.-S. Wey, *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 56–60.
- [40] H.-P. Chang, F.-H. Wang, J.-C. Chao, C.-C. Huang, H.-W. Liu, *Current Applied Physics* 11 (2011) S185–S190.
- [41] F.H. Wang, H.P. Chang, J.C. Chao, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5178–5182.

CAPÍTULO 6

Crecimiento de ZnO nanoestructurado sobre láminas de alúmina nanoporosa

6.1. Introducción

En este capítulo se ha estudiado el crecimiento de películas delgadas de ZnO mediante la técnica de *sputtering* magnetrón reactivo empleando como substratos patrones de películas nanoporosas de óxido de aluminio anódico o NAAF (*Nanoporous Anodic Alumina Films*), con el objetivo de obtener películas nanoestructuradas de ZnO. La novedosa combinación de estas dos técnicas de crecimiento de materiales (*sputtering* y oxidación anódica) proporciona una estrategia alternativa económica y respetuosa con el medio ambiente para la nanoestructuración del ZnO dado que requiere bajos costes y tiempos razonables de duración del proceso.

El interés en la obtención de películas delgadas de ZnO con estructuras de pequeño tamaño se debe a las propiedades adicionales que éstas presentan en comparación con las propiedades del ZnO en lámina delgada [1,2]. Las propiedades del ZnO dependen del tamaño, orientación, morfología superficial, relación de aspecto y densidad cristalina de las micro ó nanoestructuras [3]. Estas propiedades son susceptibles de ser modificadas y controladas mediante el proceso de crecimiento del ZnO [4] existiendo una amplia familia de nanoestructuras con diferentes aplicaciones potenciales. Así, la presencia de efectos de confinamiento cuántico modifica drásticamente las propiedades eléctricas del material [5] y además, al aumentar la superficie específica de la capa, se consigue optimizar el rendimiento de diferentes dispositivos empleados en catálisis [6] o en sensores de gases [7]. Otras posibles aplicaciones se sitúan en el campo de la biomedicina [8], láseres UV [9], sensores químicos [10] y células solares [11].

De forma muy general, existen dos líneas para la fabricación y la síntesis en el campo de la nanotecnología, las llamadas técnicas “*top-down*” y “*bottom-up*”. Las técnicas ‘*top-*

down” se basan en la consecución de pequeñas dimensiones partiendo de muestras voluminosas [12]. Por el contrario, en las técnicas “*bottom-up*”, el fundamento es la obtención de sistemas complejos partiendo de elementos funcionales atómicos o moleculares [13]. Existe un amplio espectro de técnicas para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO, tanto “*top-down*” como “*bottom-up*” con diferentes resultados y aplicaciones. Entre las más mencionadas en la literatura cabe mencionar la ablación laser [5], el *sputtering* [14], la deposición química en fase vapor [15], la deposición electroquímica [16], el crecimiento hidrotérmico [17] y la deposición por láser pulsado [18]. Algunos de los métodos más comúnmente usados en la nanoestructuración de ZnO incluyen técnicas de litografía [19–21] que, en muchos casos, requieren procesos largos, caros y complejos.

La estrategia de depositar el material funcional directamente sobre un molde o patrón crecido previamente mediante una técnica altamente conformal (como por ejemplo la técnica de *sputtering*) que reproduzca la superficie del patrón ha sido empleada con éxito en la nanoestructuración de diferentes materiales tales como TiN [22] o TiO₂ [23]. Se obtiene así directamente el material con nanoestructuración requerida, sin ser necesarios posteriores tratamientos para la estructuración y esta es la estrategia que en este capítulo se va a seguir para la obtención de ZnO nanoestructurado. Como patrones se han elegido películas nanoporosas de alúmina crecidas por oxidación anódica (NAAF) que consisten en redes ordenadas de poros con estructura hexagonal y columnar [24], en las que se puede controlar tanto el diámetro de poro como la distancia entre los mismos, obteniendo estructuras con parámetros de red a medida de nuestras necesidades. Este tipo de estructura se consigue mediante el control de los procesos de anodización de la superficie de un disco de aluminio en una disolución ácida. Estas estructuras presentan alta transparencia óptica en el rango UV-Visible y alta estabilidad química y térmica por lo que resultan muy apropiadas para ser utilizadas como sustratos-patrón [25].

Finalmente, respecto a la técnica de depósito utilizada es importante hacer notar que una ventaja notable de los métodos de deposición física en fase vapor, en concreto la técnica de pulverización catódica o *sputtering*, es que producen depósitos de materiales con tamaños de grano pequeños (< 30-40 nm) en comparación con las rutas químicas. En las primeras etapas de la deposición, las estructuras complejas del relieve del patrón son recubiertas perfectamente por las pequeñas partículas del material que se quiere depositar, depositándose una capa del material en “contacto conformal” con el patrón al que reproduce con gran eficiencia [22]. Además, este efecto conformal de la técnica de

sputtering se favorece considerablemente disminuyendo el ritmo de depósito de material [26] que, en nuestro caso, se ha obtenido variando los parámetros de depósito (en particular, la potencia aplicada al cátodo y la distancia cátodo-substrato).

6.2. Descripción experimental

6.2.1. Preparación de los substratos de NAAF

Los substratos empleados para el crecimiento de ZnO nanoestructurado fueron películas nanoporosas de alúmina anodizada, NAAF. Se parte de discos de aluminio de alta pureza (99.999 %, Goodfellow) los cuales se limpian y desengrasan previamente sumergiéndolos en baños sucesivos de ultrasonidos con acetona, isopropanol y etanol. El disco de aluminio una vez desengrasado se pule electroquímicamente en una mezcla 1:3 de ácido perclórico y etanol aplicando un voltaje de 20 V durante 2 minutos y 30 segundos, usando una rejilla de platino como cátodo y el disco de aluminio como ánodo. Mediante este pulido se elimina la capa superficial de Al_2O_3 y se disminuye la rugosidad de la superficie hasta 5 nm aproximadamente.

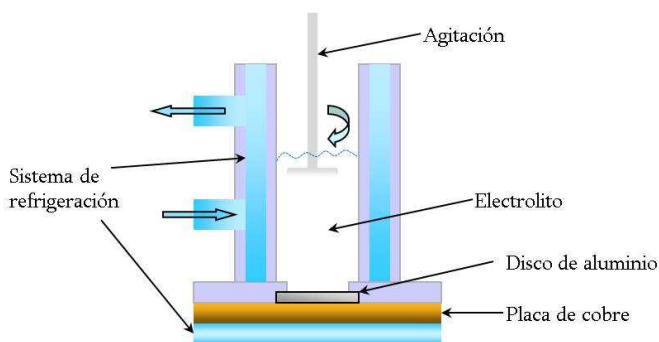


Figura 6.1. Esquema de la celda electroquímica utilizada para la anodización del aluminio.

La anodización del aluminio se realiza en una celda electroquímica, como la que se esquematiza en la figura 6.1, convenientemente refrigerada para mantener la temperatura del proceso controlada a $-2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el ácido sulfúrico y a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el ácido oxálico. En la celda, el disco de aluminio de partida se sitúa sobre una placa de cobre quedando su otra cara expuesta al electrolito. Durante la primera anodización las láminas de aluminio previamente pulidas son anodizadas bajo unas condiciones concretas de concentración de ácido, voltaje aplicado, temperatura y agitación, para conseguir patrones auto-ordenados en la superficie del aluminio.

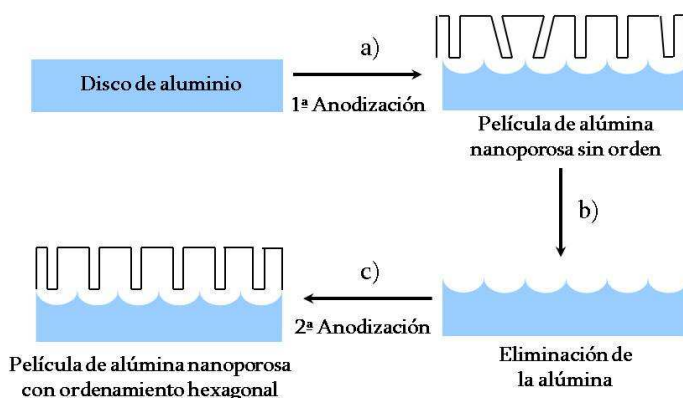


Figura 6.2. Esquema del proceso experimental a) Primera anodización, b) disolución de la película de alúmina anódica, c) segunda anodización.

En la figura 6.2 se muestra un diagrama esquemático del proceso del experimento. La película de óxido de aluminio formada durante la primera anodización presenta poros desordenados en su superficie y una base con orden hexagonal (figura 6.2-a). La capa de Al_2O_3 obtenida en esta primera anodización se elimina químicamente, usando una mezcla que contiene ácido fosfórico y óxido de cromo (III) (figura 6.2-b). En la segunda anodización se utilizan las mismas condiciones que en la primera pero se varían los tiempos para obtener el espesor deseado, consiguiendo una nanoestructura de Al_2O_3 ordenada con una estructura columnar de poros definida (figura 6.2-c).

Tabla 6.1 Resumen de las condiciones de crecimiento y parámetros característicos de las NAAF

NAAF	Concentración ácido/ Voltaje	Tiempo 1ª anodización (h)	Tiempo 2ª anodización (h)	Φ (nm)	D_{int} (nm)
M0	H_2SO_4 3% peso /14V		23.2	15	44
M1	H_2SO_4 20% peso /17V		1.8	15.5	45
M2	H_2SO_4 20% peso/20V	16.0	0.8	18	51
M3	H_2SO_4 10% peso/23V		1.1	21.5	57
M4	H_2SO_4 3% peso/25V		3.6	25	65
M5	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.3M/40V			35	105
M6*	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.3M/40V	24.0	6.0	50	105
M7	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.3M/40V			65	105

* M6 y M7 fueron atacadas con H_3PO_4 al 5% en peso durante 10 min y 20 minutos respectivamente para ensanchar sus poros.

En la tabla 6.I se presenta un resumen de las condiciones en las que se han obtenido las NAAF que se utilizarán a lo largo de este capítulo, cómo son denominadas y los correspondientes tamaños de poro, Φ , y distancias inter-poro, D_{int} . Posteriormente al depósito de ZnO se eliminó el sustrato de aluminio de la base en aquellas NAAF que fueron utilizadas para su caracterización óptica siguiendo un procedimiento de ataque químico con una disolución ácida (CuCl₂/HCl).

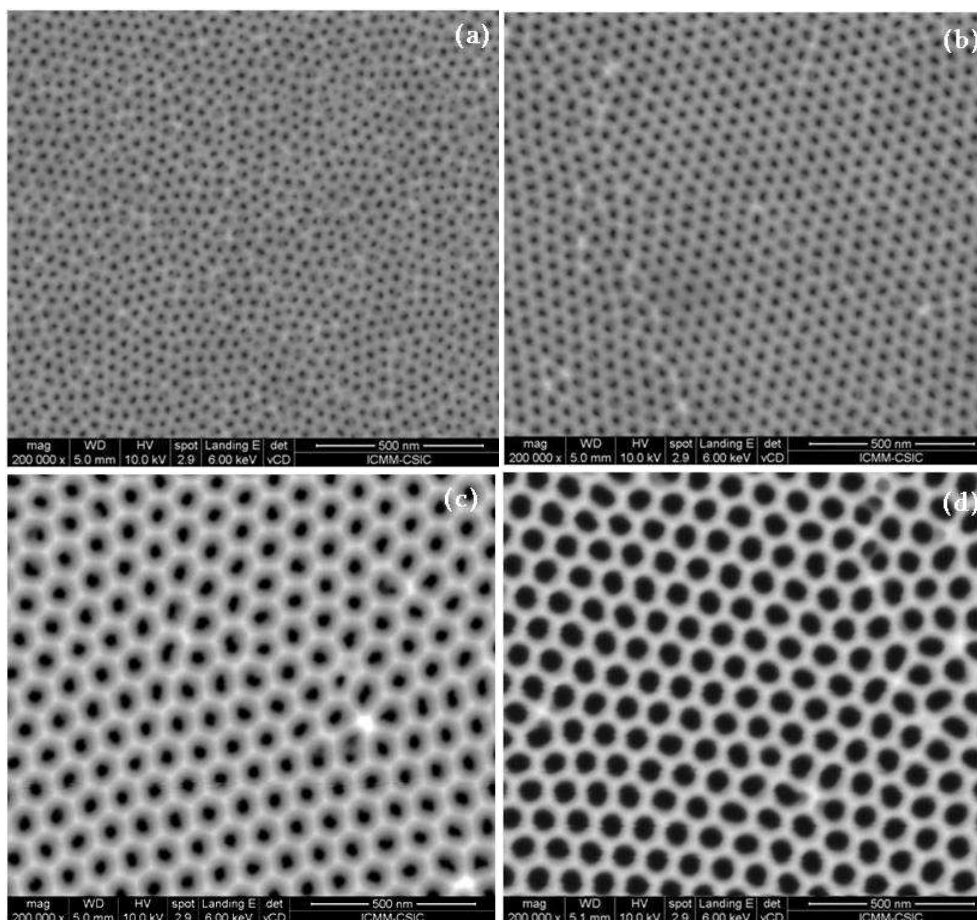


Figura 6.3. Imágenes superficiales tomadas por microscopía SEM de NAAF con diferentes parámetros de red, M1 (a), M3 (b), M5 (c) y M7 (d).

En la figura 6.3 se muestran imágenes superficiales tomadas mediante microscopía SEM de una selección de muestras entre las detalladas en la tabla 6.I donde pueden observarse fácilmente la disposición hexagonal de los poros así como la diferencia de diámetros y

distancias entre poros que existen entre ellas y que son controladas mediante las condiciones de crecimiento.

6.2.2. Depósito de ZnO sobre NAAF

Las láminas delgadas de ZnO fueron depositadas sobre los substratos NAAF mediante la técnica de *sputtering* magnetrón reactivo siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el capítulo 3. El carácter típicamente conformal de la técnica de *sputtering* magnetrón se ve favorecido cuando el proceso de depósito es ralentizado [26], motivo por el que se modificaron los parámetros del proceso (fundamentalmente potencia aplicada cátodo y distancia entre cátodo y substrato) que influyen en ese sentido. Se eligió una presión parcial de oxígeno de 50 % debido a que, obteniéndose una composición cercana la estequiométrica ($\text{Zn/O} = 43/57$) proporciona una velocidad de depósito menor (8 nm/min) que la utilizada para las capas de ZnO con composición más próxima a la estequiométrica pero con velocidades de crecimiento muy superiores (64 nm/min). Usando estas condiciones se obtiene un control más fácil sobre los espesores requeridos los cuales deben ser relativamente bajos si se desean obtener nanoestructuras.

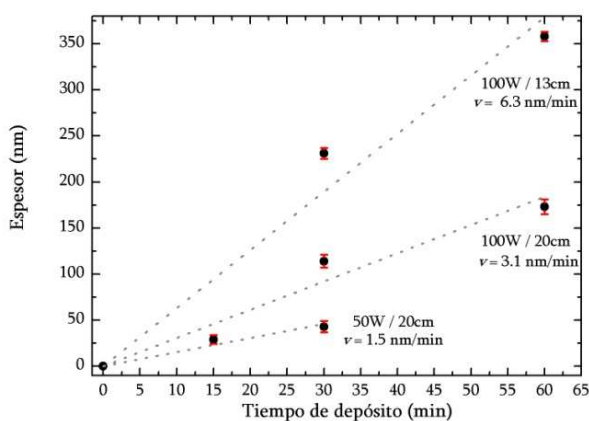


Figura 6.4. Determinación de la velocidad de depósito (v) en función de las condiciones de potencia suministrada al cátodo y distancia substrato-blanco.

En la figura 6.4 se muestra, para una presión parcial de oxígeno constante de 50 %, la variación de la velocidad de depósito para dos potencias distintas en el cátodo de zinc (100 y 50 W) y dos distancias cátodo-substrato (13 y 20cm). De acuerdo con esta variación observada, la máxima disminución en el ritmo del depósito se obtuvo en condiciones de potencia y distancia blanco- substrato de 50 W y 20 cm, respectivamente en las que la velocidad de depósito para el ZnO es 1.5 nm/min, un 76 % menor que en

caso de trabajar con 100 W de potencia en el blanco de Zn y 13 cm entre blanco y sustrato. A la vista de estos resultados, todos los depósitos de ZnO sobre las NAAF se realizaron a una presión parcial de oxígeno de 50 %, 50 W de potencia aplicada y una distancia blanco-sustrato de 20 cm.

6.3. Nanoestructuración de láminas delgadas de ZnO

Los resultados sobre la nanoestructuración de ZnO en lámina delgada que se presentan en este trabajo se iniciaron con un estudio preliminar sobre la viabilidad de la estrategia de nanoestructuración propuesta (sección 6.3.1), para posteriormente estudiar de forma sistemática la influencia en las propiedades morfológicas y estructurales de las capas de ZnO de dos de las variables más importantes del proceso, tamaño de poro de la NAAF (6.3.2) y espesor del ZnO depositado por *sputtering* (6.3.3),

6.3.1. Estudio previo: viabilidad del proceso para la nanoestructuración

Se seleccionaron dos tipos de NAAF con parámetros de red intermedios entre los descritos en la tabla 6.I, concretamente M4 y M5 con 25 y 35 nm de tamaño de poro, respectivamente. Estas dos NAAF se recubrieron con una película de ZnO mediante *sputtering* magnetrón reactivo de acuerdo con las condiciones experimentales descritas en 6.2.2. En el portamuestras junto a cada NAAF se posicionó un sustrato de silicio monocristalino como muestra testigo en la que se comprobó el espesor crecido de ZnO, que resultó ser de 105 ± 6 nm y 194 ± 9 nm para las capas depositadas en las NAAF M4 y M5, respectivamente.

Las dos imágenes de la figura 6.5 muestran vistas transversales tomadas por SEM de las NAAF M4 (a) y M5 (b) tras ser recubiertas por ZnO. De la observación directa de ambas imágenes resulta fácil identificar la presencia de los dos materiales que constituyen la muestra: el sustrato de alúmina nanoporosa se distingue como estructuras en forma de columnas alineadas entre sí perpendicularmente a la superficie, y el ZnO es el material que se diferencia depositado en la parte superior de dichas columnas. En las imágenes también se puede observar que, en ambos casos, la película de ZnO crece de forma nanoestructurada, reproduciendo exactamente el ordenamiento de los poros del sustrato y formando de esta manera una réplica negativa de la estructura hexagonal de la NAAF sobre la que se deposita. Para los dos casos mostrados la capas de ZnO crecidas

presentan poros, sin haber llegado a obstruir completamente los de la NAAF. La imagen ampliada de la superficie de la M4 (incluida en la imagen 6.5.a), muestra con más detalle como los poros de la NAAF son reproducidos por el ZnO.

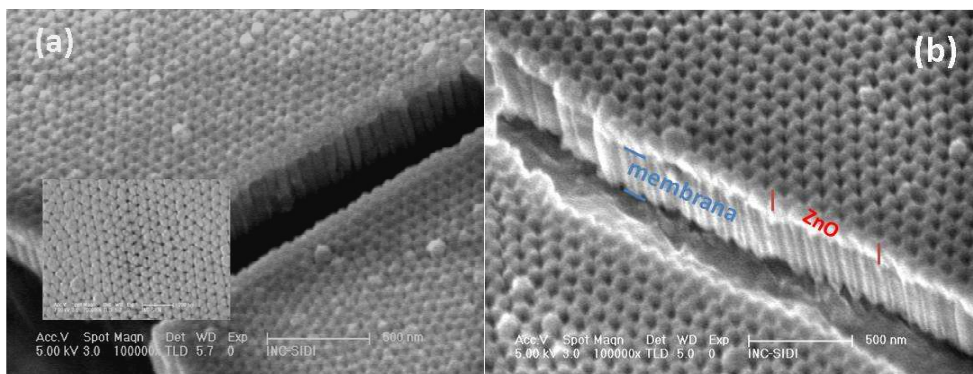


Figura 6.5. Vista transversal de la NAAF M4 (a) y M5 (b) de 25 y 35 nm de tamaño de poro, respectivamente, después de depositar una película de ZnO sobre su superficie.

La composición química de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre las NAAF se ha determinado mediante espectroscopía RBS. A modo de ejemplo, en la figura 6.6 se muestran los espectros RBS de las NAAF M4 (a) y M5 (b) antes y después de ser recubiertas con ZnO.

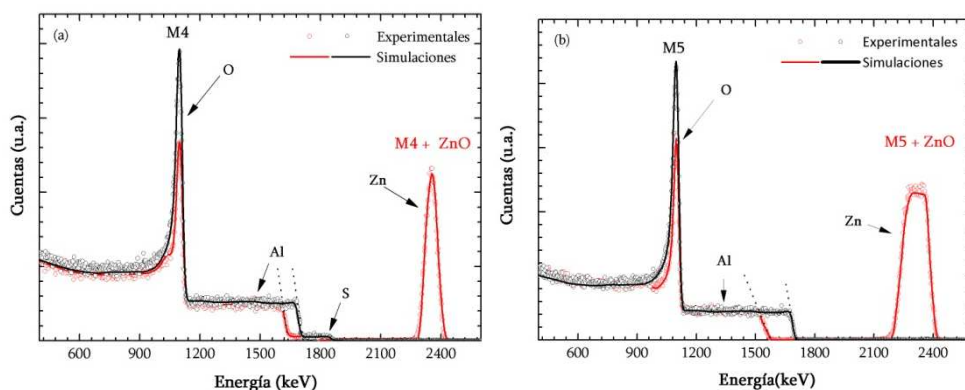


Figura 6.6. Espectros RBS (experimentales y simulados) de las NAAF (a) M4 y M5 (b) antes y después del depósito de ZnO.

En la figura aparecen tanto los espectros experimentales como las simulaciones realizadas en cada caso a través del programa RBX viéndose, en primer lugar, que el ajuste efectuado para las NAAF sin depósito de ZnO, tanto en M4 como en M5, ha sido

muy preciso, con una relación Zn/O prácticamente estequiométrica en ambos casos (49/51 y 48/52 para las láminas depositadas sobre M4 y M5, respectivamente). En el caso de la M4 ha sido detectada una señal situada a 1850 keV que se corresponde con el azufre, procedente del ácido sulfúrico utilizado para crecer la propia NAAF. Las concentraciones elementales obtenidas de estos ajustes han sido Al/O/S = 38/59/3 para M4 y Al/O = 39/61 para M5, que son muy próximas a la composición estequiométrica para la alúmina (Al_2O_3). En segundo lugar, con respecto a los espectros registrados para las muestras con depósito de ZnO, a simple vista puede anticiparse (ver las líneas punteadas) que en la muestra M4 la intercara NAAF/ZnO es completamente abrupta (ver cómo las subidas de la señal del aluminio antes y después del depósito siguen líneas paralelas en la figura 6.6-a)). Por el contrario, en el caso de la muestra M5 se aprecia cierta difusión del material crecido hacia el interior del sustrato ya que la señal del aluminio de ZnO no experimenta una subida tan abrupta tras el depósito como se observa en el caso de la NAAF antes del depósito (líneas no paralelas en la figura 6.6-b)). Para realizar una observación más precisa de lo que sucede en la intercara NAAF/ZnO se han elaborado perfiles de concentración en profundidad. En la figura 6.7 se muestran dichos perfiles para las muestras M4 (a) y M5 (b) tras el depósito de ZnO.

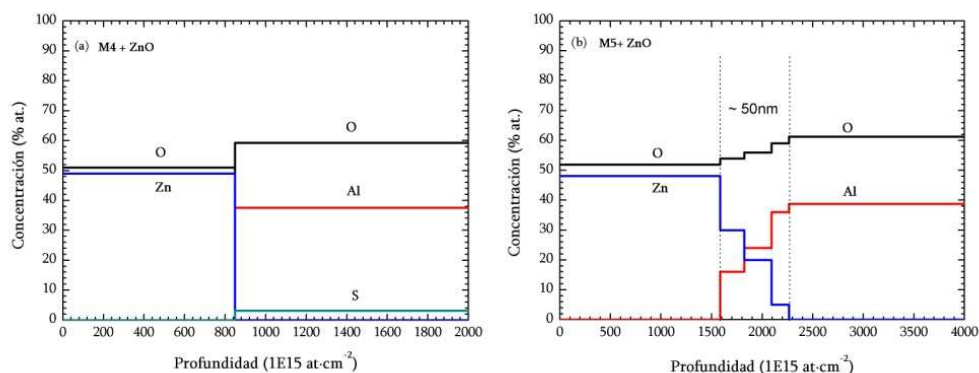


Figura 6.7. Perfiles de concentración en profundidad extraídos de las medidas de RBS para las NAAF M4 (a) y M5 (b) tras el depósito en su superficie de una película de ZnO.

Para el caso de M4, el ajuste elaborado (figura 6.6-a)) ha sido obtenido asumiendo una única capa de ZnO sobre un sustrato de Al_2O_3 con un espesor medido por perfilometría (en la muestra testigo de silicio) generando el perfil representado en 6.7-a). Este perfil representa una intercara abrupta del material crecido y que la composición de los dos materiales, tanto Al_2O_3 como ZnO, es homogénea a lo largo de todo el espesor. Sin

embargo, en el caso de M5, para la obtención de un buen ajuste del espectro (figura 6.6-b)) ha sido necesario considerar la presencia de capas intermedias entre el material crecido y el sustrato con una composición variable $\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ($x+y+z=1$). De esta forma, el perfil de concentración en profundidad obtenido y representado en 6.7-b) delata que la intercara del sistema NAAF/ZnO no es completamente abrupta generándose una capa intermedia entre ambos materiales con un espesor aproximado de 50 nm. Estos resultados sugieren que se produce cierta penetración de ZnO hacia el interior de la alúmina pero solamente en aquella NAAF con tamaño de poro superior (35 nm frente a 25 nm). Es importante indicar que en trabajos previos publicados acerca del depósito de películas de TiO_2 sobre NAAF [23] se reportaba la penetración del recubrimiento hasta profundidades entre 400-600 nm. Sin embargo en ese trabajo el tamaño de los poros de las NAAF era mucho mayor (130-220 nm) que en el caso de los resultados presentados en esta tesis.

Para conocer la estructura cristalina del material crecido (ZnO/NAAF) se realizaron medidas de difracción de rayos X en incidencia rasante (ver figura 6.8). Para efectos comparativos, también se presenta el espectro de una película de ZnO de 100 nm de espesor crecida sobre silicio monocristalino en las mismas condiciones.

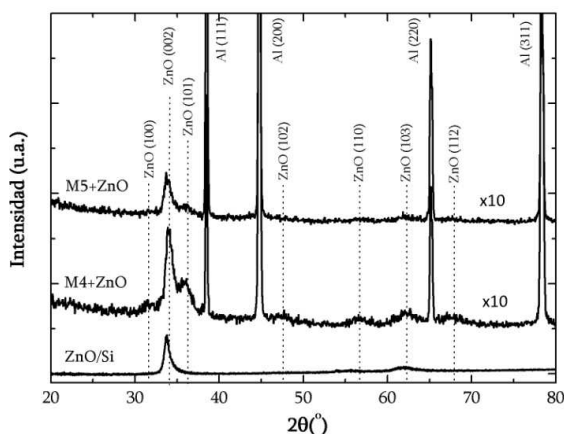


Figura 6.8. Difractogramas de rayos X de las NAAF M4 y M5 recubiertas con ZnO. A efectos comparativos se adjunta difractograma de una muestra de ZnO crecida sobre silicio bajo las mismas condiciones de depósito.

La lámina delgada tomada de referencia de ZnO de 100 nm de espesor depositada sobre el sustrato de silicio (muestra testigo) crece con estructura cristalina tipo wurtzita, altamente texturada y orientación preferencial (002), de acuerdo con los resultados del

capítulo 3. El tamaño de grano para los cristales orientados en la dirección (002) ha sido estimado en 22 ± 5 nm, utilizando la fórmula de *Scherrer* [27]. Los otros dos difractogramas correspondientes a las NAAF M4 y M5 con depósito de espesores aproximados de 100 nm de ZnO presentan las difracciones correspondientes al aluminio cúbico (JCPDS card N°40-787) que provienen del disco de aluminio del que se parte para crecer el óxido de aluminio por anodización. No hay presencia de picos de difracción correspondientes al óxido de aluminio de la NAAF debido a que éste presenta estructura amorfa. Se detectan también picos de difracción procedentes del ZnO crecido sobre la NAAF aunque, en estos casos, el ZnO presenta diversas direcciones cristalinicas, en contraste con una lámina delgada crecida sobre silicio. La dirección (002) continúa siendo la orientación preferencial para estos recubrimientos aunque puede verse como sus correspondientes picos de difracción poseen una anchura superior a la que presenta la orientación (002) para una lámina delgada. Esta característica se traduce en tamaños de grano inferiores estimados en 16 ± 5 nm para las dos muestras, aunque también están presentes otros picos que corresponden a ZnO con la estructura cristalina hexagonal. La variedad de direcciones cristalinicas encontradas en el ZnO crecido sobre las NAAF está relacionada con la rugosidad del sustrato. Existen estudios en la literatura que atribuyen a la rugosidad superficial del sustrato un papel dominante en el grado de orientación de los granos de ZnO, de manera que los sustratos pulidos, de menor rugosidad, promueven una mejor calidad cristalina de las películas de ZnO [28]. En este sentido, los sustratos de alúmina con una superficie porosa presentan más rugosidad que el silicio e influyen decisivamente en la ordenación cristalina final del ZnO.

Los resultados obtenidos han mostrado por lo tanto un crecimiento nanoestructurado del ZnO conformando una réplica de la estructura de la alúmina nanoporosa y obteniéndose así sistemas ZnO/NAAF porosos con un ordenamiento hexagonal. Se confirma la viabilidad de la estrategia propuesta para la nanoestructuración del ZnO mediante la utilización de este tipo de sustratos. Se presenta a continuación el estudio elaborado para la optimización de esta nanoestructuración y la capacidad de reproducir la nanoestructura de NAAF con tamaños de poro variables entre 15 y 65 nm.

6.3.2. Efecto del espesor de ZnO para la obtención de nanoestructuras

El estudio del efecto del espesor de ZnO crecido sobre la NAAF en la morfología superficial de la capa crecida resulta fundamental para determinar la nanoestructura de ZnO con los parámetros de orden más pequeños posibles de crecer.

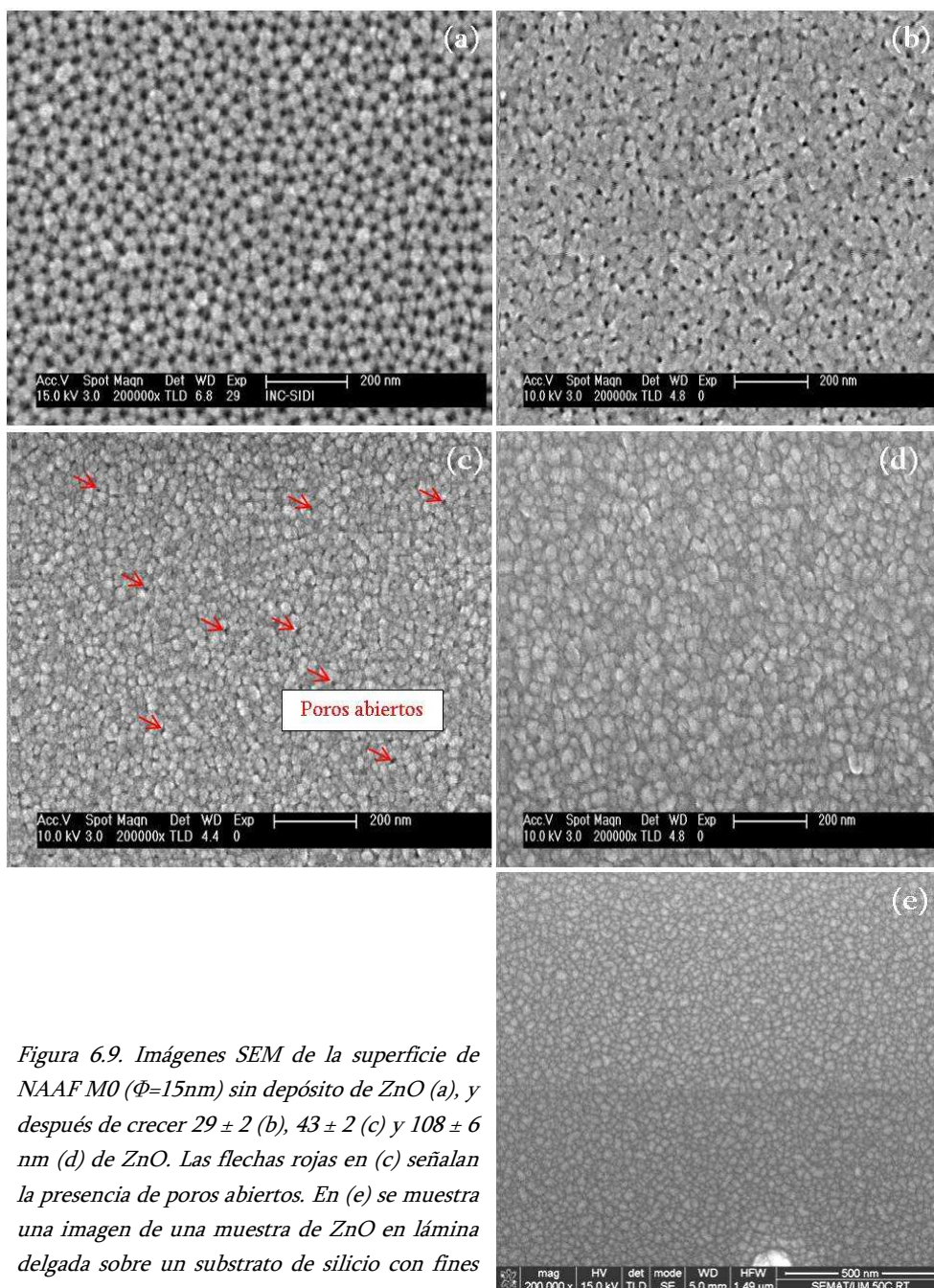


Figura 6.9. Imágenes SEM de la superficie de NAAF M0 ($\Phi=15\text{nm}$) sin depósito de ZnO (a), y después de crecer 29 ± 2 (b), 43 ± 2 (c) y 108 ± 6 nm (d) de ZnO. Las flechas rojas en (c) señalan la presencia de poros abiertos. En (e) se muestra una imagen de una muestra de ZnO en lámina delgada sobre un sustrato de silicio con fines comparativos.

Para someter al sistema ZnO/NAAF a las condiciones más exigentes en términos de mínimos parámetros de red posibles de obtener, se recubrieron NAAF de tamaño de poro más pequeño (15 nm, tipo M0), con tres espesores crecientes de ZnO (29, 43 y 108 nm) y tras el depósito se tomaron las imágenes SEM de la superficie de las muestras que se presentan en la figura 6.9. En esta figura, se incluye también la imagen SEM de la superficie de la NAAF usada como patrón (figura 6.9-a)) y de una lámina delgada de ZnO crecida sobre un sustrato de silicio y bajo las mismas condiciones de depósito (figura 6.9-e)). Puede observarse como para espesores nominales (medidos sobre el sustrato de silicio testigo) de 30 nm aproximadamente (6.9-b), los poros de la NAAF se aprecian claramente también en la capa de ZnO crecida, es decir el crecimiento del ZnO es “guiado” por la estructura de poros de la NAAF. Espesores en torno a 40 nm de ZnO (6.9-c) producen una obstrucción mayoritaria de los poros de la NAAF, solo una pequeña parte de ellos pueden distinguirse sin tapar tras el depósito. Además, en la mayor parte de la superficie observada, el ZnO pierde la morfología superficial hexagonal, observándose el crecimiento típico en forma de granos, característico del crecimiento en lámina delgada [29]. Para espesores de 108 nm, la capa no presenta ningún poro (figura 6.9-d)) y tan solo se observa el crecimiento típico del ZnO en lámina delgada como se comprueba al comparar con la imagen de un ZnO crecido sobre un sustrato de silicio (figura 6.9-e)).

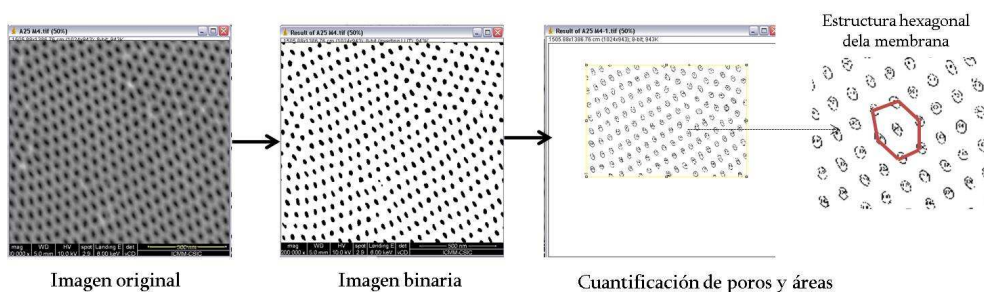


Figura 6.10. Procedimiento seguido en el análisis de imágenes mediante el programa Image J

En la figura 6.10 se ilustra de forma esquemática el procedimiento empleado en la cuantificación de la variación del tamaño de poro realizada a partir de estas imágenes SEM mediante el programa *Image J*. Con este programa de procesamiento de imágenes es posible transformar las imágenes originales en binarias y realizar así un exhaustivo análisis de las partículas, en nuestro caso número de poros, presentes en un área determinada de la fotografía. De esta manera, puede cuantificarse el número de poros y

el área de cada uno de ellos y así calcular el diámetro de poro. Se comenzó con el análisis de la imagen 6.9-a) M0, para obtener un valor del tamaño de poro inicial y, posteriormente se han analizado las imágenes 6.9 b-d), para estimar el porcentaje en que el poro ha sido obstruido tras el depósito de espesores crecientes de ZnO.

En la figura 6.11 se representa gráficamente la cuantificación del cierre del poro de una NAAF M0 en función del espesor de ZnO depositado (medido en la muestra testigo crecida sobre silicio) hasta la total obstrucción de dicho poro (obstrucción = 100 %). Como indica la tendencia dibujada sobre el gráfico, el poro de la NAAF comienza a cerrarse rápidamente y con tan solo 30 nm de ZnO ya está obstruido en un 43 %. Con 43 nm de ZnO, como se ha visto en la imagen 5.8c, la práctica totalidad de los poros están cerrados (78%) y para 108 nm de ZnO los poros de la NAAF están completamente obstruidos. En base a estos resultados, podemos establecer un porcentaje intermedio de obstrucción de poro entre los valores consecutivos para los cuales se obtiene un ZnO nanoestructurado. Este porcentaje fijado por convenio en 50 % representa la obstrucción máxima de poro de la NAAF inicial que puede darse para obtener ZnO nanoestructurado.

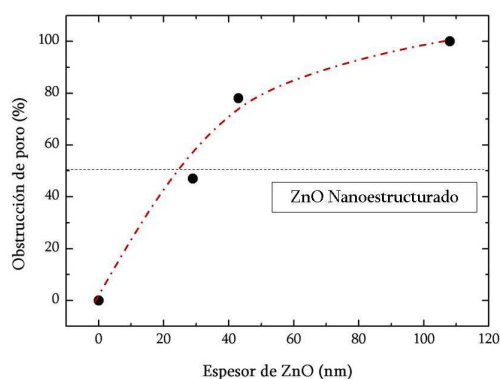


Figura 6.11. Porcentaje de obstrucción de poro para una NAAF de 15 nm de diámetro de poro inicial (M0) en función del espesor de ZnO crecido. La línea punteada negra indica el porcentaje de obstrucción de poro máximo hasta el cual se considera que el ZnO es nanoestructurado. La línea roja intermitente es sólo una guía para el ojo del lector.

Estas muestras fueron sometidas a medidas de difracción de rayos X en incidencia rasante con objeto de investigar si la estructura cristalina del ZnO se mantenía una vez depositadas las capas sobre los substratos de NAAF (figura 6.12).

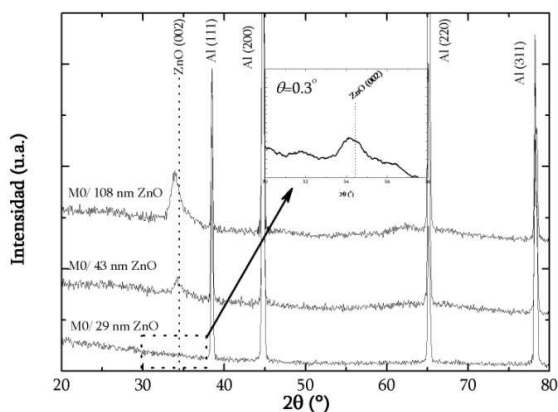


Figura 6.12. Difractograma de rayos X de la membrana M0 recubierta con espesores crecientes de ZnO. El difractograma interno corresponde a la muestra M0 con 29 nm ZnO usando un ángulo de incidencia de RX de 0.3°

Además de las difracciones procedentes del recubrimiento de ZnO también se detectan aquellas correspondientes al aluminio cúbico del disco de aluminio del fondo de la NAAF. En los tres difractogramas presentados se observa un desplazamiento hacia menores ángulos de la posición de los picos de difracción de los planos (002) con respecto a la de referencia, indicada con una línea punteada en la gráfica. Este desplazamiento se explicaría por la existencia un estrés interno de carácter tensil en la estructura del ZnO. De acuerdo con los resultados de la sección 3.5.1 de esta tesis, el stress puede atribuirse a la incorporación de oxígeno adicional en la estructura del ZnO durante el proceso de crecimiento, produciendo así imperfecciones cristalinas y/o defectos que tensionan la red cristalina. De acuerdo con la figura 6.12 la orientación preferencial (002) mejor definida se detecta, como era de esperar, cuando el espesor de ZnO es de 108 nm, calculándose por la fórmula de *Scherrer* un tamaño de grano de 18 ± 5 nm. En esta muestra, a la vista las imágenes SEM, el ZnO parece tapar completamente el poro de la NAAF formándose una lámina delgada, de ahí el valor obtenido para el tamaño de grano, muy próximo al de la lámina delgada crecida sobre silicio monocristalino (22 ± 5 nm). Cuando el espesor de ZnO depositado es ~ 40 nm, el difractograma muestra una estructura más amorfa (menor intensidad del pico de difracción (002) y mayor anchura), ya que, como se observó por SEM, la muestra presenta una cierta porosidad, que hace que la señal de rayos X se vea minimizada sustancialmente. La estimación del tamaño de grano en este caso ha sido de 17 ± 8 nm. Para espesores aún menores de 30 nm, no se pudo apreciar, para un ángulo de incidencia de 0.7° , ningún pico de difracción asociado al ZnO. Por este motivo se realizó una nueva

medida de difracción de Rayos X a un ángulo de incidencia inferior (0.3°). De esta forma, fue posible detectar la difracción (002) confirmando que, aun para espesores tan reducidos de ZnO este material sigue conservando cierta cristalinidad y manteniendo la orientación preferencial (002) característica del ZnO en lámina delgada obtenido en estas condiciones experimentales (ver gráfico interno figura 6.12).

Estos resultados han indicado que para obtener la nanoestructura con el mínimo tamaño de poro posible ha de creerse un espesor de ZnO igual o por debajo de 30 nm. Para estas condiciones se ha estimado una reducción del tamaño de poro de la NAAF original inferior al 50 %, por lo que hemos tomado por convenio considerar es posible obtener la nanoestructuración del ZnO cuando la obstrucción del poro original de la NAAF es inferior a este valor. En la siguiente sección, se mantendrá constante el espesor del ZnO depositado en 30 nm y se estudiará el efecto del tamaño de poro de NAAF.

6.3.3. Efecto del tamaño de poro en la nanoestructuración del ZnO

Se realizaron una serie de experimentos creciendo un espesor constante de ZnO de 30 nm sobre una serie de NAAF con tamaños de poro crecientes en el rango 15-65 nm. En la figura 6.13-a) se muestra a modo de ejemplo una imagen de AFM de la NAAF M6 (tamaño de poro de 50 nm) recubierta por 30 nm de ZnO.

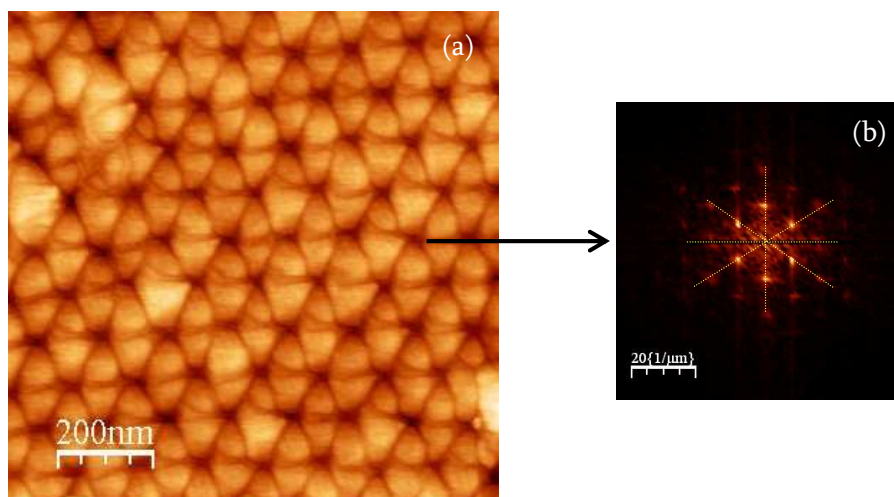


Figura 6.13. Imagen tomada por AFM de la NAAF M6 tras el depósito de 30 nm de ZnO (a) y su correspondiente transformada de Fourier (b)

Mediante un software de tratamiento de imágenes para AFM [30] se ha obtenido la transformada de Fourier (FFT), que nos suministra el grado de ordenamiento de la capa nanoestructurada de ZnO. La aparición de puntos perfectamente ordenados en una estructura hexagonal en la imagen de la FFT de la figura 6.13-b), confirma la existencia de una estructura de poros auto-ordenados (hasta 2^{dos} o 3^{ros} vecinos) en un solo dominio estructural.

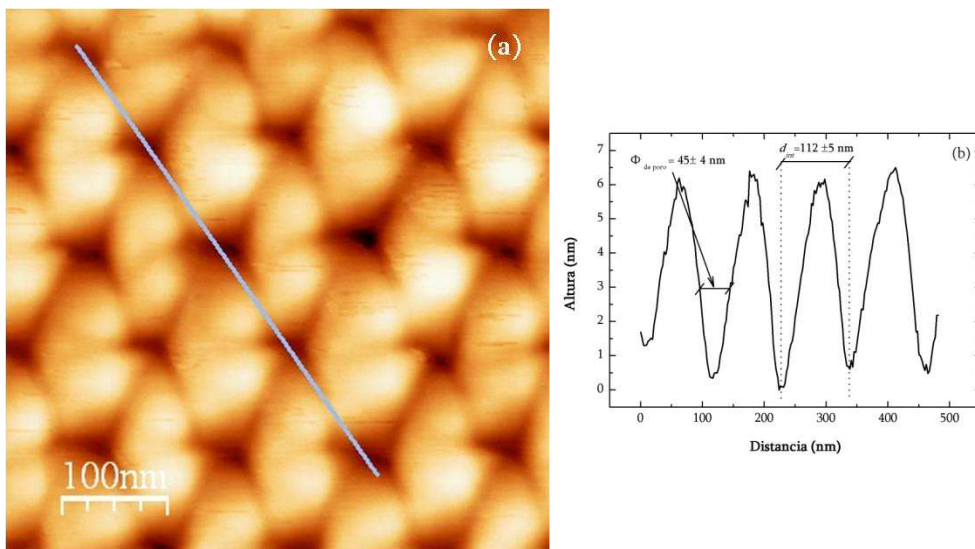


Figura 6.14. Imagen tomada por AFM de la NAAF M6 tras el depósito de 30 nm de ZnO (a) junto con un perfil de su superficie (b).

El crecimiento del ZnO sobre la superficie de la NAAF mantiene la morfología hexagonal inicial sin modificar el ordenamiento de los poros y, por lo tanto, creándose así una nanoestructura de ZnO “guiada” por la estructura de la NAAF. A partir de una imagen aumentada de la misma muestra (figura 6.14-a), se ha extraído el perfil de la superficie para medir el tamaño de poro y la distancia interporo que resultan tras ser recubierta la NAAF. En la figura 6.14-b), se representa la variación de altura que sufre la punta del AFM a lo largo del perfil trazado en la imagen. De la anchura y altura de los picos del perfil de su superficie se obtiene un valor medio para el diámetro de poro (Φ) y para la distancia interporo (D_{int}) de 45 ± 4 nm y 112 ± 5 nm, respectivamente. Teniendo en cuenta que los datos teóricos para la NAAF M6 (ver tabla 6.I) son $\Phi = 50$ nm y $D_{int} = 105$ nm, la película de ZnO nanoestructurado mantiene la distancia interporo de la NAAF y en cuanto al tamaño de poro, no puede cuantificarse fiablemente su reducción debido al error cometido en la medida pero se estima en un 10 % (de 50 a 45 nm).

Todas las muestras investigadas en este estudio (M1-M7) fueron analizadas mediante SEM antes y después del depósito de 30 nm ZnO. En las imágenes mostradas en la figura 6.15 puede observarse que, tras el depósito de ZnO sobre las NAAF, existe una diferencia en el contraste con respecto a la NAAF original, sin depósito de ZnO. En el caso de aquellas con menores tamaños de poro, este efecto es más pronunciado y además, puede notarse claramente la disminución del tamaño de poro tras el depósito. Sin embargo, cuanto mayor es el tamaño de poro de la NAAF, se hace más complicado apreciar si se produce la reducción en dicho tamaño. Las imágenes han sido tratadas mediante el programa *Image J*, para tener un análisis cuantitativo de la obstrucción de los poros de cada una de las NAAF tras el depósito de 30 nm de ZnO.

En la tabla 6.II se muestra detalladamente los diámetros de poro obtenidos mediante este análisis de imágenes para cada caso, comparado con el diámetro de poro teórico y, paralelamente, la reducción del tamaño de poro que ha experimentado cada NAAF tras el depósito de 30 nm de ZnO.

Tabla 6.II. Resumen de resultados de diámetros de poro obtenidos mediante el procesamiento de imágenes para las muestras con y sin depósito de ZnO

Muestra	Φ teórico (nm)	Φ calculado (nm)	Reducción de Φ (%)
M1	15.5	15	31
M1 + ZnO	-	10.5	
M2	18	19	16
M2 + ZnO	-	16	
M3	21.5	21	11
M3+ZnO	-	19	
M4	25	27	8
M4 + ZnO	-	25	
M5	35	39	2.5
M5 + ZnO		38	
M6	50	57	7
M6 + ZnO	-	53	
M7	65	68	4
M7 + ZnO	-	65	

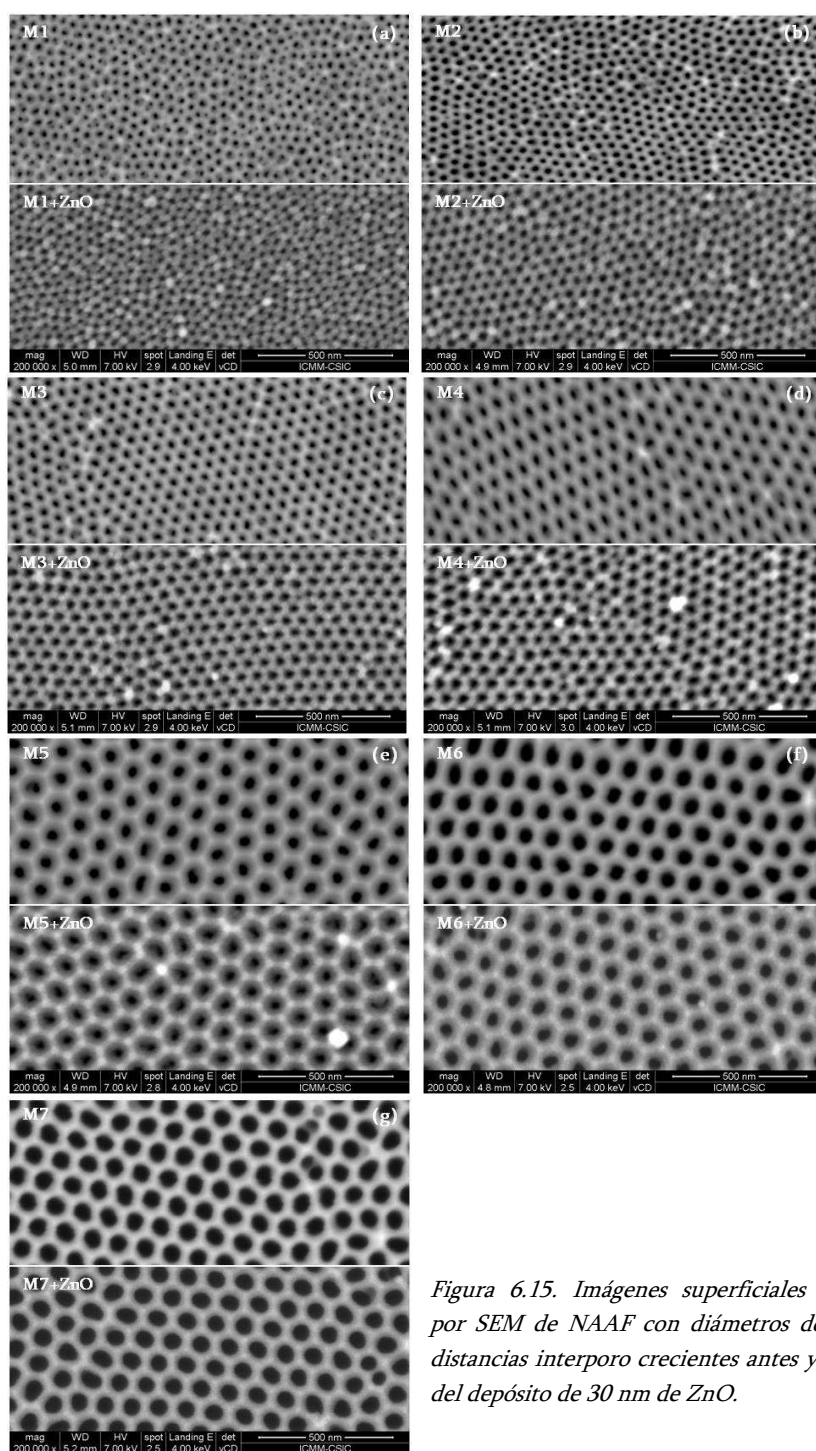


Figura 6.15. Imágenes superficiales tomadas por SEM de NAAF con diámetros de poro y distancias interporo crecientes antes y después del depósito de 30 nm de ZnO.

En la figura 6.16 se representa la variación de dicha reducción del tamaño de poro respecto el diámetro de poro inicial. A la vista de la tendencia mostrada en la figura, podremos modular el tamaño de poro del ZnO nanoestructurado en el rango 15-65 nm mediante la estrategia de propuesta y eligiendo la NAAF conveniente según el parámetro de red deseado.

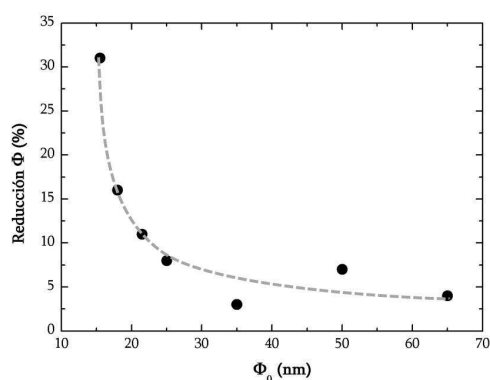


Figura 6.16 Reducción del diámetro de poro Φ tras el depósito de ZnO en función del tamaño de poro inicial Φ_0 de cada NAAF. La curva punteada se ha añadido para guiar al lector en la tendencia.

Para estudiar, al igual que en el apartado anterior, la intercara del sistema NAAF/ZnO pero, en este caso, con espesores mucho más reducidos, se han llevado a cabo medidas de RBS en las NAAF M4 y M5 tras el depósito de 30 nm de ZnO cuyos resultados (tanto de los espectros experimentales como de los simulados obtenidos del ajuste) son expuestos en la figura 6.17.

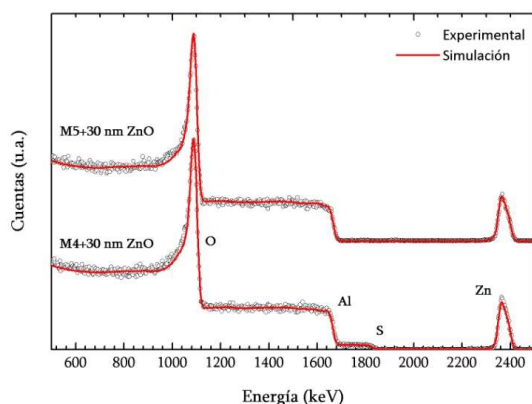


Figura 6.17. Espectros RBS (experimental y simulados) de las NAAF M4 y M5 antes y después del depósito de 30 nm de ZnO.

En los espectros correspondientes a M4 se vuelve a observar la señal de S procedente del ácido sulfúrico utilizado para el crecimiento de la NAAF. Puede verse como ambos espectros presentan un buen ajuste entre sí mediante la utilización en la simulación de una única capa de ZnO sobre un sustrato de alúmina lo cual indica que no existe

introducción del material depositado al interior del poro del sustrato, sino que la intercara del sistema es abrupta. Esta observación contrasta con los resultados obtenidos para espesores superiores de ZnO depositados sobre M5 mostrados en la figuras 6.6-b) donde sí se apreciaba una penetración en torno a 50 nm del ZnO hacia el interior del poro de la NAAF. Esto implica que el espesor de 30 nm, estimado como óptimo para la nanoestructuración, es adecuado para crecer ZnO sobre todas las NAAF elaboradas en este estudio en vistas a obtener en todos los casos una réplica de las mismas sin difusión del material crecido al interior. Esta caracterización estructural y morfológica de los sistemas de ZnO/NAAF, ha sido completada con un estudio de las propiedades ópticas cuyos resultados se presentan a continuación.

6.4. Caracterización óptica de películas nanoestructuradas de ZnO

El hecho de que las capas nanoestructuradas de ZnO estén sobre sustratos NAAF hace que la caracterización e interpretación de las medidas ópticas sea muy compleja. Además existe escasa mención en la bibliografía sobre caracterización óptica de NAAF [31] y más concretamente sobre el efecto, ópticamente hablando, del crecimiento de ZnO sobre ellas. Por este motivo en la caracterización óptica de las capas ZnO nanoestructuradas ha sido necesario un estudio inicial (sección 6.4.1) del comportamiento óptico de los sustratos de alúmina a fin de poder entender las propiedades ópticas de la NAAF después de ser recubierta (sección 6.4.2).

6.4.1. Caracterización óptica de NAAF sin depósito de ZnO

Para la realización de medidas de transmitancia óptica de las NAAF fue necesario retirar la base de aluminio de cada una de las muestras ya que este material absorbe la luz en el rango de longitudes de onda estudiado. Por ello, el aluminio se atacó químicamente con una mezcla CuCl_2/HCl de tal forma que la muestra obtenida queda, como se muestra en la fotografía de la figura 6.18-a) con un área central libre de aluminio en la cual es posible efectuar las mencionadas medidas de transmitancia. Así, dicha área quedaría formada por un sistema de dos capas nanoestructuradas de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tal y como muestra el esquema de la figura 6.18-b).

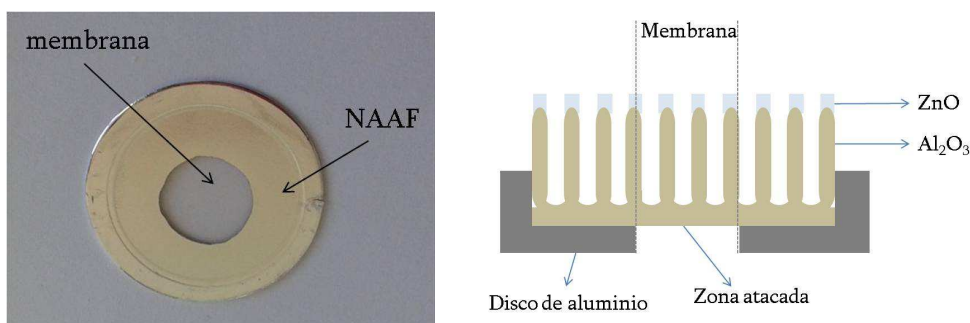


Figura 6.18. Fotografía (a) y dibujo esquemático (b) de una NAAF tras el ataque ácido para retirar el aluminio de la base.

Estas medidas de transmitancia presentadas se han realizado utilizando las dos configuraciones posibles del espectrofotómetro: modo de transmitancia directa (TD) y modo de transmitancia total (TT). Como se explicó en el capítulo 2, el primer modo de medida, TD ha sido utilizado para obtener transmitancias en un rango mayor de longitudes de onda λ , (190- 1500 nm) y de esta forma poder observar con más precisión la absorción de las NAAF, que se produce a longitudes de onda por debajo de los 250 nm. Con el modo TT, aunque el rango de medida es inferior (250-1500 nm) el detector recoge no sólo la transmitancia directa de la muestra sino también la difusa que, al tratarse de superficies muy rugosas, tiene una contribución importante y por ello hay que tenerla en cuenta.

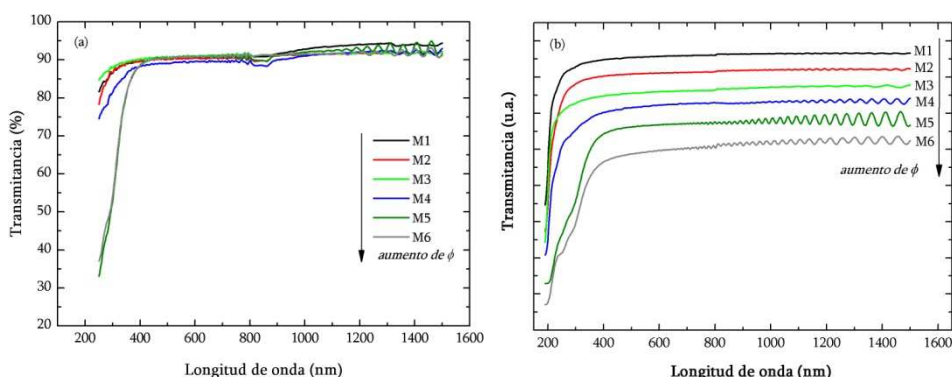


Figura 6.19. Medidas de transmitancia realizadas a la serie de NAAF con diferentes parámetros de red (M1-M6) en modos TT (a) y TD (b)

En la figura 6.19 pueden verse los espectros de transmitancia total (a) y directa (b) de la serie de NAAF detalladas en la tabla 6.I, antes de ser recubiertas. En primer lugar las medidas de TT revelan un alto nivel de transparencia de las NAAF crecidas alcanzándose transmitancias iguales y superiores al 89 %, en un rango de longitudes de onda λ , de 415 nm a 1500 nm para todos los caso. A menores λ se produce una brusca caída de la transmisión, al alcanzar el borde de absorción. Esta zona, en la que se produce la absorción de luz se ve con más detalle en el espectro de medidas TD que han sido desplazadas verticalmente para apreciar las diferencias existentes entre muestras. A partir del extremo superior del visible y en el rango del infrarrojo ($\lambda > 800$ nm) se obtienen en todos los casos, bandas de interferencia que, teniendo en cuenta que el espesor de todas las muestras es el mismo (15 micras), son debidas a la interferencia de las ondas que alcanzan los poros en los que se experimenta el efecto de la doble rendija primeramente descrito por Young [32]. En nuestro caso, conociendo que el sustrato de alúmina nanoporosa, constituye una estructura abierta de poros con un alto orden de largo alcance, se puede considerar que la misma se comporta como una red ordenada de rendijas similar a una red de difracción cuyo efecto final, en el rango de longitudes de onda adecuado, son los patrones de interferencias que observamos. Las diferencias en fase y amplitud entre los diferentes espectros se deben a la diferencia que existe entre los parámetros de red (tamaño de poro y distancia entre poros).

Por otra parte puede apreciarse que el borde de absorción de las NAAF crecidas con ácido sulfúrico (M1-M4) está desplazado hacia el azul (menores λ) con respecto al borde de absorción de aquellas crecidas con ácido oxálico (M5-M6). Para cuantificar la E_g de estas películas de alúmina nanoporosa se ha calculado el coeficiente de absorción α según la ecuación (detallado en el capítulo 2)

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left(\frac{1}{T}\right) \quad (6.1)$$

Teniendo en cuenta que la alúmina es un material amorfo, puede considerarse la siguiente relación para transiciones permitidas no-directas:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g) \quad (6.2)$$

y del punto de corte con el eje de ordenadas del ajuste lineal de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ frente a $h\nu$ se extrae el valor de E_g para cada NAAF como se muestra a modo de ejemplo en la figura 6.20 para la M4 y M5 crecidas en ácido sulfúrico y oxálico respectivamente.

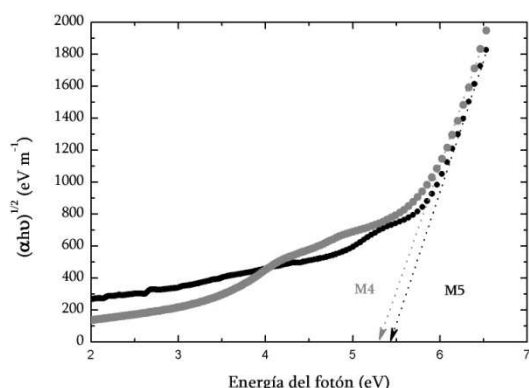


Figura 6.20. Representación de E_g para las NAAF M4 y M5.

De esta manera se ha obtenido que la E_g de las NAAF estudiadas no depende de la porosidad de las mismas tomando valores comprendidos entre 5.58 y 5.70 eV para aquellas crecidas con ácido sulfúrico y siendo ligeramente inferiores para las crecidas en ácido oxálico, 5.35-5.36 eV lo cual puede deberse a sub-niveles energéticos presentes en las NAAF crecidas en ácido oxálico como consecuencia de sus elevados tamaños de poro [33]. Los valores obtenidos son característicos de la alúmina debido a su carácter aislante y concuerdan con los reportados en la bibliografía para este material en fase amorfa (entre 5 y 7 eV) [34].

6.4.2. Caracterización óptica de NAAF con depósito de ZnO

Efecto del espesor de ZnO en la transmitancia y E_g

Para el estudio del efecto del espesor de la capa de ZnO en las propiedades ópticas de las NAAF se seleccionó la muestra M5 que, presenta un diámetro de poro intermedio de 35 nm, y se depositó ZnO para tres valores significativos de espesor, esto es: 30, 105 y 378 nm para los cuales se mantuvo la estructura de los poros. En la figura 6.21 se muestran las medidas de transmitancia realizadas a esta serie de muestras y se han insertado las medidas correspondientes a la NAAF M5 sin depósito de ZnO y una película delgada de ZnO de 378 nm crecida sobre un substrato de vidrio y bajo las mismas condiciones de depósito a efectos comparativos. En primer lugar se observa como todas las películas de ZnO crecidas sobre las NAAF presentan interferencias a longitudes de onda por encima de los 1000 nm, generadas como se observó con anterioridad en la NAAF sin recubrimiento de ZnO. En el gráfico interno se muestra una ampliación en el rango de longitudes donde se produce la caída de transmisión para analizar en más detalle desplazamientos del borde de absorción.

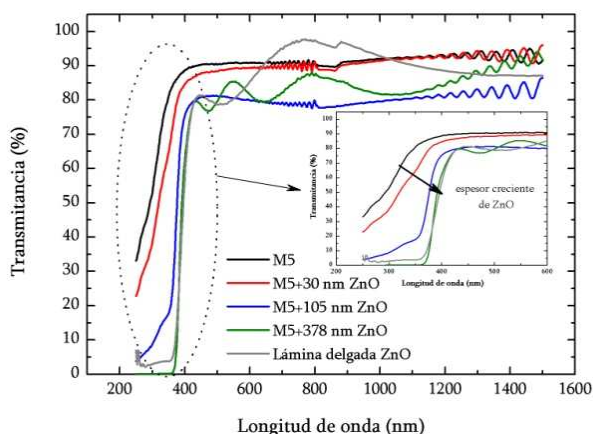


Figura 6.21. Espectros de transmitancia de muestras de ZnO con espesores crecientes depositados sobre la membrana M5 junto con el obtenido para una lámina delgada de ZnO. El gráfico interno incluye una ampliación del espectro en el rango comprendido entre 200 y 600 nm).

Los espectros obtenidos muestran como bajos espesores de ZnO (30 nm) ejercen poca influencia sobre la transmitancia de la muestra presentando un borde de absorción muy próximo al correspondiente a la NAAF M5. A medida que aumenta el espesor del ZnO el borde de absorción se desplaza hacia mayores longitudes de onda. Para un espesor de 105 nm se aproxima al que correspondería a una película delgada. En esta muestra se distingue la contribución a la absorción óptica de los dos materiales que la forman: el ZnO nanoestructurado (absorción abrupta a partir de los 400 nm) y de la membrana de alúmina (segunda absorción hasta los 250 nm). Espesores superiores de ZnO (378 nm), obstruyen por completo el poro de la membrana, haciendo que el borde de absorción prácticamente se solape con el de una lámina delgada de ZnO.

En la figura 6.22 se representa el coeficiente de absorción α , para cada una de estas muestras estudiadas. En el gráfico puede observarse muy claramente como el aumento del espesor de ZnO depositado sobre la membrana conduce al comportamiento del sistema progresivamente hacia el propio de una lámina delgada de ZnO. De estas observaciones se extrae como conclusión fundamental que el comportamiento óptico de las muestras ZnO/Alúmina está ligado directamente al espesor depositado de ZnO, de tal manera que un aumento progresivo de éste hace que el sistema pase de un carácter típico de NAAF al comportamiento característico de una lámina delgada de ZnO, por efecto del tapado de los poros que hace perder a la película su estructura nanométrica.

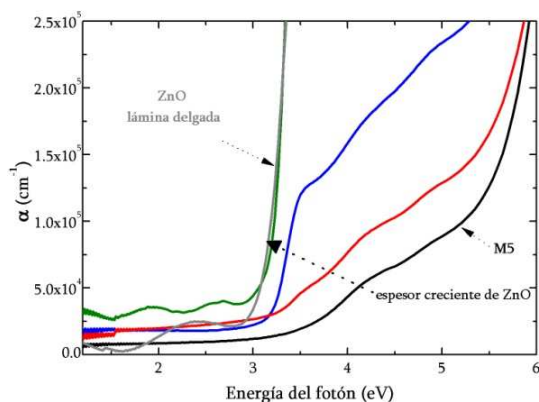


Figura 6.22. Representación del coeficiente de absorción α de muestras de ZnO con espesores crecientes depositados sobre la membrana M5 junto con el obtenido para una lámina delgada de ZnO.

Efecto del tamaño de poro en la Transmitancia y E_g

La influencia del tamaño de poro en las propiedades ópticas se estudió en las muestras con un espesor constante de ZnO (30 nm) crecido sobre la serie de NAAF con diferentes parámetros de red, detallada en la tabla 6.I.

La figura 6.23 recoge las medidas de TT realizadas a toda la serie donde puede verse que la transmisión se mantiene en valores por encima del 85 % entre 1500 nm y 425 nm. A esta última longitud de onda comienza a decaer la transmitancia apareciendo el borde de absorción.

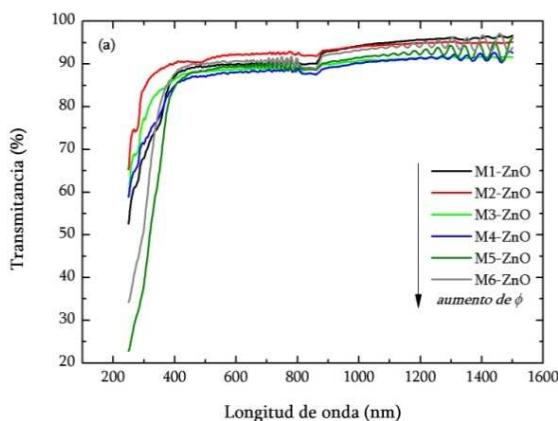


Figura 6.23. Medidas de transmitancia realizadas con la esfera integradora de la serie de membranas con diferentes parámetros de red sobre las que se depositó 30 nm de ZnO.

Tras el depósito de ZnO en todos los espectros es posible apreciar, en primer lugar, la influencia de la membrana utilizada como sustrato contribuyendo a las bandas de interferencias registradas a longitudes de onda por encima de los 1000 nm. Por otro

lado, aunque el espesor crecido de ZnO es muy bajo, la contribución de este material se hace notable a longitudes de onda inferiores a los 400 nm, en la zona de absorción.

Para analizar más fácilmente los cambios producidos en esta región, se muestra en la figura 6.24 la representación del coeficiente de absorción de todas las muestras preparadas junto con los correspondientes para dos NAAF sin depósito de ZnO crecidas utilizando como electrolitos ácido sulfúrico y oxálico (líneas punteadas) para su comparación. En primer lugar hay que hacer notar que todas las muestras estudiadas, tras el crecimiento de 30 nm de ZnO, tanto para las crecidas sobre las NAAF de ácido sulfúrico (M1-M4) como sobre las de oxálico (M5 y M6), experimentan un desplazamiento del borde de absorción hacia menores energías con respecto a las NAAF sin depósito. Por otro lado para cada tipo de NAAF (crecidas en oxálico o sulfúrico) los desplazamientos por efecto del diámetro de poro son menos notables, especialmente en el caso de aquellas crecidas con ácido sulfúrico. Únicamente en la muestra M5 (crecida con $H_2C_2O_4$) tras el crecimiento de ZnO el borde de absorción se desplaza aproximadamente 0.3 eV hacia menores energías.

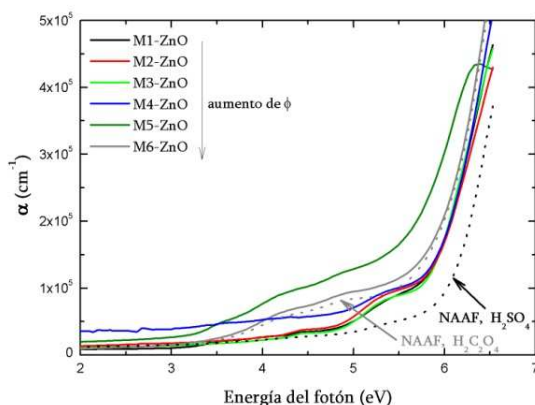


Figura 6.24. Representación del coeficiente de absorción α de películas nanoestructuradas de ZnO de 30 nm crecidas sobre NAAF con diferentes parámetros de red junto la representación para dos NAAF crecidas en ácidos sulfúrico y oxálico para su comparación.

La unión de dos materiales cuyas energías de banda prohibida tienen naturalezas diferentes (directa para el ZnO [35] y no directa para la alúmina [36]), cuyos valores calculados obtenidos en esta tesis han sido $E_{g_{dir}} = 3.42$ eV y $E_{g_{ind}} = 5.3-5.7$ eV respectivamente, supone una dificultad añadida a la hora de cuantificar la E_g de todo el material en su conjunto. A pesar de ello, en este trabajo se ha seguido el método de cálculo experimental propuesto por Hong *et al.* [37] donde se estima la E_g de una capa compuesta a la vez por fases cristalinas y amorfas formando una multicapa. Este método es aplicable cerca de la E_g para transiciones directas en la fase cristalina (en nuestro caso ZnO) y transiciones no directas en la fase amorfa (en nuestro caso Al_2O_3). De esta forma

se ha realizado para cada muestra el cálculo de la E_g suponiendo alternativamente transiciones de tipo directo $(\alpha h\nu)^2$ y no directo $(\alpha h\nu)^{1/2}$. En la figura 6.25 se incluye a modo de ejemplo la representación del cálculo de E_g para las muestras M4 y M5 las cuales representan al grupo de muestras crecidas en ácido sulfúrico (M_{sulf}) y oxálico (M_{ox}), respectivamente, asumiendo E_g de naturaleza directa (a) y no directa (b).

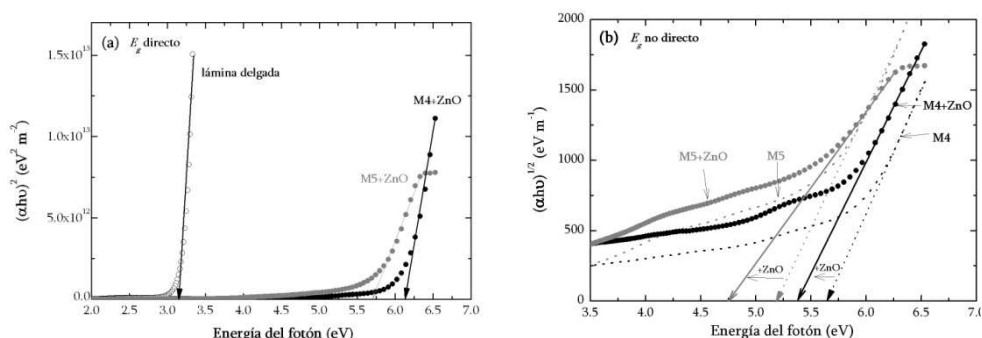


Figura 6.25. Representación de E_g directo y no directo para la muestra M4 Comparación con una película de ZnO y una de alúmina porosa.

En la tabla 6.III se muestran los resultados obtenidos para todas las muestras diferenciándolos en función del ácido utilizado en el crecimiento. Esta división se ha establecido debido a que las E_g calculadas no presentan variaciones en función del tamaño de poro aunque sí entre membranas crecidas con distintos ácidos.

Tabla 6.III. E_g de muestras de ZnO crecido sobre alúmina nanoporosa calculados asumiendo los dos tipos de transiciones en membranas crecidas con ácido sulfúrico (M_{sulf}) y oxálico (M_{ox}) junto con los correspondientes para el ZnO y la alúmina.

Naturaleza de la E_g	Material	M_{sulf}	M_{ox}
No directo	Al_2O_3	5.64 ± 0.05	5.35 ± 0.01
	$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	5.23 ± 0.04	4.8 ± 0.2
Directo	$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	6.10 ± 0.03	5.8 ± 0.2
	ZnO	3.42	

De la representación de los E_g en la figura 6.25 y de sus valores calculados expuestos en la tabla 6.III se pueden extraerse las siguientes observaciones:

- Considerando el material crecido en su conjunto como uno con transiciones de naturaleza tipo directa (figura 6.25-a)) y, haciendo referencia de esta manera al ZnO,

se observa una fuerte modificación en la E_g del material incrementándola desde 3.42 eV (película delgada de ZnO) hasta 6 eV aproximadamente utilizando membranas crecidas con ambos tipos de ácido.

- Considerando el material crecido como uno con transiciones de tipo no directo (figura 6.25-b) y comparándolo así con la NAAF de la que se parte, la nanoestructuración ha modificado, aunque en menor proporción, la E_g de la alúmina disminuyéndola desde 5.64 ± 0.05 eV hasta 5.23 ± 0.04 eV y desde 5.35 ± 0.01 eV hasta 4.8 ± 0.2 eV para membranas crecidas en ácido sulfúrico y oxálico respectivamente.
- Las energías de banda prohibida obtenidas de ambas formas presentan valores más próximos a los que posee la alúmina utilizada como sustrato lo que parece indicar que están fundamentalmente dominadas por este material más que por el ZnO crecido en su superficie.

En base a estas observaciones se ha deducido que el crecimiento nanoestructurado de ZnO sobre membranas de alúmina porosa es un mecanismo que ofrece la posibilidad de modificar la E_g de los materiales que componen el conjunto del sistema de manera que la correspondiente al ZnO es aumentada casi en un 50 % y la de la alúmina puede disminuirse en un 8 % aproximadamente, manteniéndose en todos los casos una transmitancia óptica del material superior al 85 %.

Fotoluminiscencia de NAAF recubiertas con ZnO

La realización de medidas de fotoluminiscencia de películas nanoestructuradas de ZnO crecidas sobre sustratos de alúmina nanoporosa conllevan ciertas dificultades a causa de la emisión que producen los propios sustratos a lo largo del rango de longitudes de onda estudiados. Las NAAF crecidas con $H_2C_2O_4$ posee una intensa señal que enmascara la PL procedente del ZnO como puede observarse en los espectros registrados para la muestra M5 antes y después del depósito (ver figura 6.26-a)).

Los espectros de emisión en esta región (BE) presentan intensas señales de emisión antes y después del crecimiento de 30 nm de ZnO de manera que no es posible detectar la presencia del recubrimiento a través de su señal típicamente presente en 380 nm. Sin embargo, esto no sucede para el caso de las NAAF crecidas con H_2SO_4 , las cuales permiten la detección de la señal procedente del ZnO (ver figura 6.26-b)). El distinto comportamiento en la emisión PL en los dos tipos de NAAF es característico y aparece en la literatura [38]. Aunque la procedencia de la fuerte emisión registrada en NAAF

crecidas en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ no está actualmente muy clarificada, se ha reportado que su presencia es debida a defectos procedentes del electrolito utilizado que se incorporan en su estructura proporcionando estados energéticos adicionales [33]. Por ello, la probabilidad de transiciones energéticas entre estos niveles es altamente probable y como resultado generan emisiones excitónicas a lo largo de un amplio rango de longitudes de onda. Por esta razón el estudio de la fotoluminiscencia de ZnO crecido sobre NAAF ha sido elaborado a partir de las medidas realizadas sobre muestras crecidas en H_2SO_4 (M1-M4).

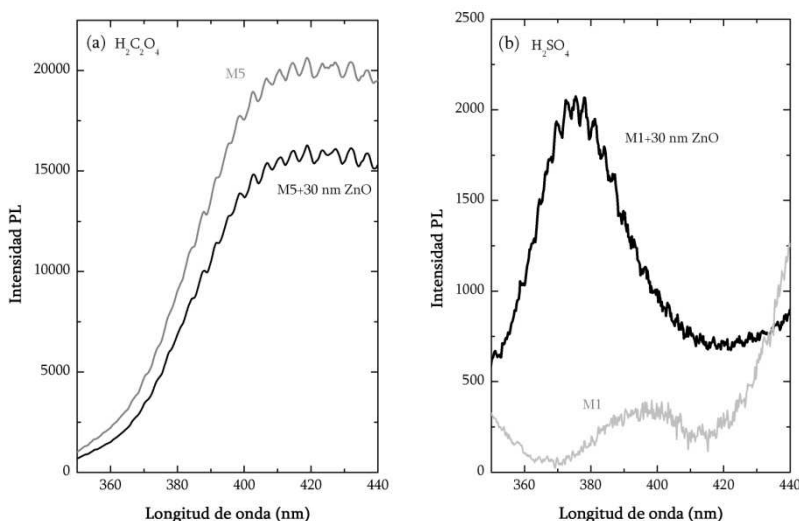


Figura 6.26. Espectros PL (BE) de las NAAF M5 (a) y M1 (b) antes y después del depósito de 30 nm de ZnO.

En la figura 6.27. se presentan los espectros PL (BE) de la serie M1-M4 después del crecimiento de 30 nm de ZnO junto con correspondiente de una película delgada de ZnO del mismo espesor a efectos comparativos. En estas muestras se puede identificar la presencia de ZnO presentándose en todos los casos su emisión típica en la región UV. El espesor reducido de 30 nm de ZnO crecido de forma nanoestructurada presenta eficiencia PL y la posición del pico de emisión excitónica se desplaza hacia mayores longitudes de onda cuando el tamaño de poro aumenta. Esto ofrece la posibilidad de modular, a través del tamaño de poro de la nanoestructura, la longitud de onda a la que se produce la emisión en el rango de 372 a 393 nm. Además, el aumento del diámetro de poro de la nanoestructura produce un progresivo ensanchamiento del pico de emisión.

Un comportamiento semejante ha sido observado por Li *et al.* [38] para el caso de NAAF crecidas con el mismo electrolito.

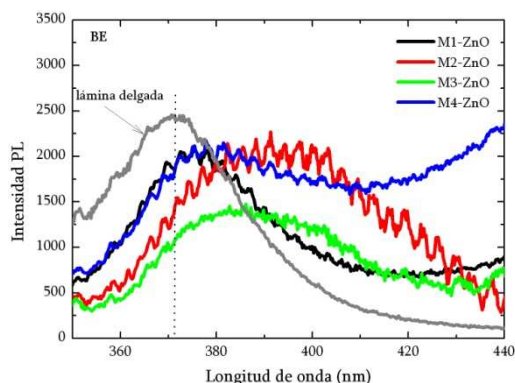


Figura 6.27. Espectros PL (BE) de NAAF M1-M4 tras el depósito de 30 nm de ZnO junto con el correspondiente a una lámina delgada de ZnO para su comparación. La línea punteada es un indicativo de la posición del pico de emisión para la lámina delgada.

6.4.3. Estudio comparativo de la respuesta óptica de películas basadas en ZnO

Finalmente en este apartado se presentan los resultados más significativos de la caracterización óptica obtenida, a lo largo de la tesis, con el objetivo de realizar un análisis comparativo entre películas delgadas de ZnO, de ZnO con Ti incorporado y de ZnO nanoestructurado.

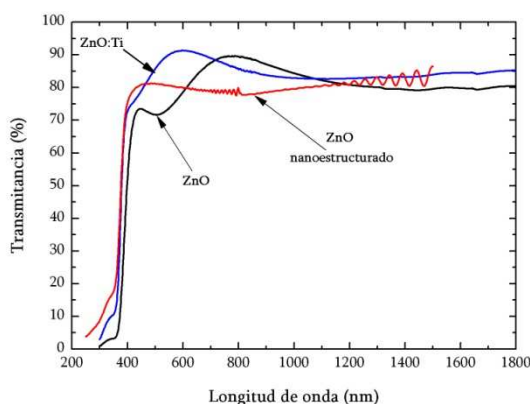


Figura 6.28. Espectros de transmitancia de una película delgada de ZnO, de ZnO dopada con Ti incorporado (< 0.9 % at.) y de ZnO nanoestructurado.

En la figura 6.28 se ha representado la transmitancia óptica obtenida para una selección de muestras estudiadas. En ella puede verse como todos los recubrimientos basados en ZnO con espesores comparables presentan alta transparencia para longitudes de onda por encima de los 430 nm. En el caso del compuesto nanoestructurado de

ZnO/Al₂O₃, la transmitancia del ZnO está influida por la respuesta del sustrato nanoestructurado (bandas de interferencias) en el rango de las mayores longitudes de onda. En cuanto a la película de ZnO con Ti incorporado (< 0.9 % at.) la transmitancia puede ser aumentada desde un 81 % para un ZnO si dopar hasta un 85 %. Además se ha visto como el borde de absorción del material ha sido modificado hacia menores longitudes de onda tras el dopado o la nanoestructuración del material.

En la figura 6.29 se muestra la representación del coeficiente de absorción α para una lámina delgada de ZnO estequiométrica, dos de ZnO con baja (< 0.9 % at.) y alta incorporación de Ti (18.2 % at.) y dos películas de ZnO nanoestructurado (30 y 100 nm aprox. de espesor) con diámetros de poro intermedios entre todos los estudiados (35 nm).

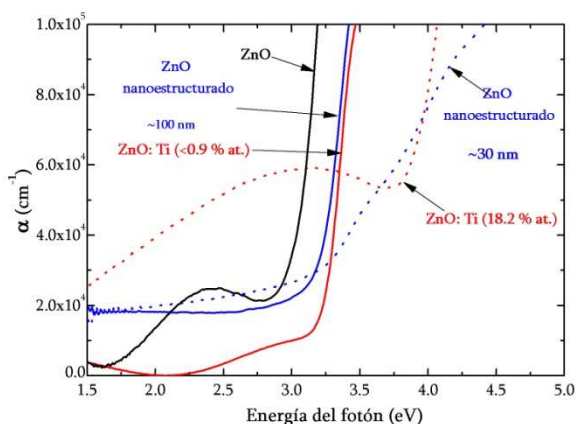


Figura 6.29. Representación del coeficiente de absorción α de una película delgada de ZnO, dos películas delgadas de ZnO con bajo (<0.9 % a) y alto (18.2 % at.) contenido de Ti y dos películas de ZnO nanoestructurado de diferente espesor.

En primer lugar puede deducirse que tanto la incorporación de Ti en la estructura del ZnO como su nanoestructuración conllevan a un desplazamiento del borde de absorción de la luz hacia posiciones más energéticas con respecto a una película delgada de ZnO. En segundo lugar puede verse como este desplazamiento puede lograrse de forma progresiva bien mediante la incorporación creciente de Ti o bien mediante la disminución del espesor de ZnO nanoestructurado. En el caso de las películas de ZnO con Ti incorporado, este mecanismo sucede por el dominio que va tomando la formación de un compuesto diferente del ZnO de origen, el titanato de zinc (ZnTiO₃) y con respecto a las películas de ZnO nanoestructurado es debido a que la disminución progresiva de su espesor hace que el comportamiento óptico del conjunto ZnO/NAFF esté dominado fundamentalmente por la alúmina nanoporosa sobre la que se crece.

En la figura 6.30 se observan los espectros de fotoluminiscencia enfocados en la región del UV donde aparece la emisión excitónica para muestras de ZnO, ZnO con Ti incorporado (<0.9 % at.) y ZnO nanoestructurado en todos los casos con espesores inferiores a 30 nm. Se ha registrado un aumento de más de un 50 % en la intensidad de emisión excitónica cuando el ZnO es dopado con bajos niveles de Ti. En contraste, la nanoestructuración no modifica la intensidad de fotoluminiscencia pero sí la desplaza hacia longitudes de onda más altas.

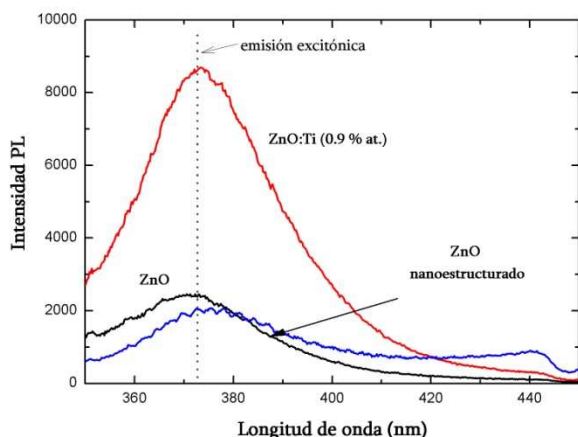


Figura 6.30. Espectro PL (BE) de láminas delgadas de 30 nm de espesor de ZnO, ZnO con Ti incorporado (0.9 % at.) y ZnO nanoestructurado.

Los resultados presentados abren nueva línea de investigación en la que, la combinación del dopaje y la nanoestructuración como técnicas de modificación de materiales podrían llevar a la obtención de materiales basados en ZnO cuya fotoemisión podría ser controlada, tanto en intensidad como en longitud de onda, a través del dopaje y la nanoestructura de la capa crecidas

6.5. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el proceso llevado a cabo para la obtención por primera vez de láminas delgadas de ZnO nanoestructurado mediante la técnica de *sputtering* magnetrón reactivo a partir de sustratos patrón de NAAF con diferentes parámetros de red. De esta forma se han conseguido recubrimientos cuyo crecimiento está “guiado” por la estructura de poros de la NAAF y con ordenamiento superficial hexagonal cuyos parámetros de red (distancia entre poros) puede controlarse a través del patrón diseñado y utilizado como plantilla y, los parámetros del proceso de *sputtering*. Se determinaron aquellas condiciones de crecimiento del ZnO que permitían

un crecimiento lento para favorecer el carácter conformal de la técnica de *sputtering* magnetrón. Estas condiciones se fijaron en 20 cm de distancia entre blanco y sustrato, 50 W de potencia y 50 % de presión parcial de oxígeno. Las imágenes tomadas mediante microscopía SEM de la superficie y el corte transversal de muestras visualizaron el crecimiento del ZnO en capa delgada reproduciendo la estructura de poros del sustrato, con una morfología superficial hexagonal y obteniéndose así un recubrimiento nanoestructurado de ZnO. Los análisis de difracción de rayos X indicaron que el ZnO mantiene una estructura tipo wurtzita orientada en la dirección (002) cuando es crecido sobre este tipo de sustratos.

En el crecimiento de espesores de ZnO superiores a 100 nm se produce una penetración estimada en 50 nm del mismo hacia el interior de los poros de la NAAF cuando ésta presenta un tamaño de poro superior a 25 nm. Sin embargo, en NAAF cuyos diámetros de poro son de 25 nm, el ZnO crece formando una intercara completamente abrupta y con una composición homogénea a lo largo de todo su espesor.

Se estudió el efecto del espesor de la capa crecida por *sputtering* en las características morfológicas, estructurales y ópticas de las nanoestructuras de ZnO depositando espesores crecientes sobre una NAAF con el mínimo diámetro de poro posible (15 nm) para así someter al material a las condiciones más exigentes de nanoestructuración. El progresivo aumento del espesor de ZnO produce la consecuente reducción del tamaño de poro de la nanoestructura hasta llegar a una obstrucción del 50 % a partir de la cual se produce la pérdida de ordenamiento hexagonal para formarse superficialmente una película delgada de ZnO. Mediante el aumento del espesor es posible conducir gradualmente a la nanoestructura desde un comportamiento óptico típico de una membrana hasta el característico de una película delgada continua de ZnO desplazando el borde de absorción progresivamente a menores energías y siempre manteniéndose en valores superiores al 80 % la transmitancia óptica.

Se fijó en 30 nm el espesor óptimo para la nanoestructuración ya que es el espesor crecido para el cual se obtuvieron recubrimientos nanoestructurados de ZnO en toda la serie de NAAF estudiadas. En todos los casos la intercara ZnO/NAAF fue abrupta como mostraron los resultados de RBS. Se estudió el efecto del tamaño de poro del sustrato en la nanoestructuración para lo que se creció un espesor fijo de 30 nm de ZnO sobre sustratos con diámetros de poro desde 15.5 a 65 nm y distancias interporo en el rango 45-105 nm. La caracterización óptica mostró valores de transmitancias muy elevados,

superiores al 85 % en todos los casos. Por otro lado, la energía de banda prohibida que fue calculada para el sistema ZnO/NAAF como un material único es fundamentalmente dominada por la Alúmina presentando una E_g más próxima a la correspondiente para el sustrato y alejados de la propia para el ZnO. Medidas de fotoluminiscencia efectuadas sobre estas películas nanoestructuradas de 30 nm de ZnO revelaron que incluso para espesores tan reducidos se presenta emisión excitónica en la región UV estando su posición dominada por los parámetros de red de la película.

Estos resultados obtenidos para la preparación de ZnO sobre láminas de alúmina nanoporosa, proporcionan una nueva ruta para la nanoestructuración de este material basada en la combinación de dos técnicas de crecimiento de materiales, *sputtering* y oxidación anódica, resultando muy interesante tanto por su bajo coste como por los tiempos de procesamiento.

Para finalizar el último capítulo experimental de esta tesis se ha presentado un breve estudio que engloba de forma comparativa los diferentes recubrimientos basados en ZnO que se han estudiado a lo largo de este trabajo: películas delgadas de ZnO, películas delgadas de ZnO con Ti incorporado y películas de ZnO nanoestructurado. Se propone una nueva línea de investigación en la que la combinación de las propiedades morfológicas obtenidas con las nanoestructuras de ZnO y de las propiedades ópticas que ofrecen las películas delgadas de ZnO con Ti podría conducir a la obtención de láminas con una fotoemisión controlada e incrementada.

6.6. Referencias

- [1] Y. Kumar, J.E. Garcia, F. Singh, S.F. Olive-Méndez, V.V. Sivakumar, D. Kanjilal, V. Agarwal, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2283–2288.
- [2] M. Willander, L.L. Yang, a. Wadeasa, S.U. Ali, M.H. Asif, Q.X. Zhao, O. Nur, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 1006.
- [3] R.C. Pawar, J.S. Shaikh, P.S. Patil, *Materials Today* 14 (2011) 447.
- [4] Z.L. Wang, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004) R829–R858.
- [5] R. Wang, G. Xu, P. Jin, *Physical Review B* 69 (2004) 113303.
- [6] Y. Yamaguchi, M. Yamazaki, S. Yoshihara, T. Shirakashi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 442 (1998) 1–3.

- [7] E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, G. Sberveglieri, *Applied Physics A* 88 (2007) 45–48.
- [8] Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li, Z.L. Wang, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 20114–20117.
- [9] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* 292 (2001) 1897–9.
- [10] P.K. Kannan, R. Saraswathi, J.B.B. Rayappan, *Sensors and Actuators A: Physical* 164 (2010) 8–14.
- [11] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nature Materials* 4 (2005) 455–9.
- [12] D. Wouters, U.S. Schubert, *Angewandte Chemie (International Ed. in English)* 43 (2004) 2480–95.
- [13] W. Lu, C.M. Lieber, *Nature Materials* 6 (2007) 841–50.
- [14] S. Choopun, N. Hongstith, S. Tanunchai, T. Chairuangstori, C. Krua-in, S. Singkarat, T. Vilaithong, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, *Journal of Crystal Growth* 282 (2005) 365–369.
- [15] D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R. a. Fischer, A. Gasparotto, C. Maccato, G. Sberveglieri, E. Tondello, *Sensors and Actuators B: Chemical* 149 (2010) 1–7.
- [16] L. Li, S. Pan, X. Dou, Y. Zhu, X. Huang, Y. Yang, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007AD) 7288–7291.
- [17] Y. Sun, N. George Ndifor-Angwafor, D. Jason Riley, M.N.R. Ashfold, *Chemical Physics Letters* 431 (2006) 352–357.
- [18] S. Choopun, H. Tabata, T. Kawai, *Journal of Crystal Growth* 274 (2005) 167–172.
- [19] M.K. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer, G. Groos, R. Dimitrov, H. Angerer, M. Stutzmann, *Applied Physics Letters* 69 (1996) 1749.
- [20] Y. Fu, N.K.A. Bryan, D. Xie, *Review of Scientific Instruments* 74 (2003) 3689.
- [21] T. V Kononenko, V. V Kononenko, V.I. Konov, S.M. Pimenov, S. V Garnov, A. V Tishchenko, A.M. Prokhorov, 102 (1999) 99–102.
- [22] M.A. Auger, P.L. Schilardi, I. Caretti, O. Sanchez, G. Benítez, J.M. Albella, R. Gago, M. Fonticelli, L. Vázquez, R.C. Salvarezza, O. Azzaroni, *Small* 1 (2005) 300–309.
- [23] O. Sánchez, L. Vergara, A.C. Font, O. de Melo, R. Sanz, M. Hernández-Vélez, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 9148–55.

- [24] J.R. Tesmer, M. Nastasi, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, 1995.
- [25] W.L. Xu, H. Chen, M.J. Zheng, G.Q. Ding, W.Z. Shen, Optical Materials 28 (2006) 1160–1165.
- [26] O. Sánchez, M. Hernández-Vélez, D. Navas, M. a. Auger, J.L. Baldonado, R. Sanz, K.R. Pirota, M. Vázquez, Thin Solid Films 495 (2006) 149–153.
- [27] Y.-C. Lee, S.-Y. Hu, W. Water, K.-K. Tiong, Z.-C. Feng, Y.-T. Chen, J.-C. Huang, J.-W. Lee, C.-C. Huang, J.-L. Shen, M.-H. Cheng, Journal of Luminescence 129 (2009) 148–152.
- [28] J. Bin Lee, S.H. Kwak, H.J. Kim, Thin Solid Films 423 (2003) 262–266.
- [29] M. Yuste, R. Escobar Galindo, I. Caretti, R. Torres, O. Sánchez, Journal of Physics D: Applied Physics 45 (2012) 025303.
- [30] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, a M. Baro, The Review of Scientific Instruments 78 (2007) 013705.
- [31] W.L. Xu, H. Chen, M.J. Zheng, G.Q. Ding, W.Z. Shen, Optical Materials 28 (2006) 1160–1165.
- [32] O.S. Heavens, R.W. Ditchburn, Insight into Optics, Chichester, 1991.
- [33] G.E. Thompson, G.C. Wood, Nature 290 (1981) 230.
- [34] H. Momida, S. Nigo, G. Kido, T. Ohno, Applied Physics Letters 98 (2011) 042102.
- [35] M. Wang, K.E. Lee, S.H. Hahn, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, E.W. Shin, C. Park, Materials Letters 61 (2007) 1118–1121.
- [36] E.K. Kim, Z. Jiang, N.O. Kwangsoo, Japanese Journal of Applied Physics 39 (2000) 4820–4825.
- [37] S. Hong, E. Kim, D.-W. Kim, T.-H. Sung, K. No, Journal of Non-Crystalline Solids 221 (1997) 245–254.
- [38] G.H. Li, Y. Zhang, Y.C. Wu, L.D. Zhang, Journal of Physics: Condensed Matter 15 (2003) 8663.

CAPÍTULO 7

Conclusiones generales

A lo largo de esta tesis se ha descrito el proceso de preparación de recubrimientos basados en ZnO en forma de lámina delgada, con titanio incorporado y nanoestructurado, depositados mediante la técnica de *sputtering* magnetrón reactivo. De su posterior caracterización y de los resultados obtenidos se han podido extraer las siguientes conclusiones:

Preparación y caracterización de láminas delgadas de ZnO

Se han establecido las condiciones de crecimiento de láminas delgadas de ZnO cuya composición química, calidad cristalina y morfología son posibles de controlar a través de la presión parcial de oxígeno utilizada durante el depósito. Mediante RBS se ha determinado que las capas con la concentración de sus elementos más cercana a la estequiométrica se obtienen utilizando un 20 % de presión parcial de O₂ (p_{O_2}) en la mezcla de gaseosa reactiva (Ar + O₂).

Medidas de DRX, SEM y TEM revelan que las muestras crecen policristalinas, con estructura tipo wurtzita y orientación preferente (002) pero, es para la muestra más estequiométrica (p_{O_2} = 20 %) para la que se consigue una mayor texturización y granos con una orientación más definida en la dirección (002).

El estudio adicional del efecto del espesor en la estructura cristalina muestra que las capas de ZnO depositadas con un 20 % de presión de oxígeno crecen con un mayor grado de calidad cristalina, en términos de mayor tamaño de grano y menor estrés interno, para espesores entre 300 y 1000 nm.

Las muestras de ZnO con exceso de oxígeno en su composición fueron sometidas a tratamientos térmicos. El análisis mediante la técnica de XANES reveló que el oxígeno

excedente se incorpora en el interior del ZnO de forma molecular afectando al grado de cristalinidad del material.

Preparación y caracterización de láminas delgadas de ZnO con titanio incorporado

Mediante la técnica de *sputtering* magnetrón reactivo, se han crecido muestras de ZnO con Ti incorporado en su estructura a través de dos configuraciones en el equipo. En la primera se ha utilizado un blanco compuesto de Zn y Ti en proporción Zn/Ti = 97/3 se obtuvieron películas de ZnO con una concentración constante de 2.2 % at. para todo el rango de presiones parciales de oxígeno utilizadas. En la configuración de *co-sputtering*, utilizando dos blancos metálicos de Zn y Ti independientes, se han crecido muestras de ZnO con un contenido controlable y variable en Ti incorporado desde cantidades inferiores al 1 % at. hasta un máximo de 27.3 % at. como se ha cuantificado mediante las técnicas de RBS y XANES. De esta forma se ha determinado que ambas configuraciones son viables para la obtención de películas de ZnO dopado con Ti. La utilización de un blanco compuesto de Zn/Ti limita la incorporación de Ti dependiendo de la estequiometría del blanco mientras que la configuración en *co-sputtering* resulta mucho más versátil siendo la opción más adecuada para obtener incorporaciones de Ti en un amplio rango de concentraciones.

La estructura cristalina y morfología han sido estudiadas por XRD, SEM y TEM pudiéndose establecer que ambas propiedades están fuertemente afectadas por la sucesiva incorporación de titanio en la capa de ZnO, de forma que la mínima cantidad (< 0.9 % at.) produce un incremento significativo del tamaño de los granos que crecen en la dirección (002) pero mayores cantidades de titanio producen una amorfización progresiva de la capa.

Medidas de XPS han revelado que una elevada concentración de Ti no provoca la formación del compuesto TiO₂ sino que los elementos se disponen formando un compuesto diferente de los óxidos independientes ZnO y TiO₂. Este comportamiento se ha explicado mediante los resultados de XANES que muestran que la incorporación creciente de Ti en capas de ZnO produce una evolución de la estructura de los enlaces conduciendo a la formación de tres compuestos diferentes en función del contenido de titanio: Niveles bajos de Ti (< 1 % at.) en la red del ZnO mantienen la estructura wurtzita de tal manera que los átomos de Ti se incorporan en el interior de dicha red

sustituyendo a los de Zn y, por lo tanto, dopando el material. Cuando la cantidad de Ti aumenta, se forma un óxido mixto donde hay una contribución simultánea de estructuras tipo wurzita y tipo ilmenita, proviniendo esta última de la formación del titanato de zinc, ZnTiO_3 . Finalmente, para la máxima cantidad de Ti en el ZnO, la estructura predominante es la octaédrica donde tan solo existe fase tipo ilmenita de ZnTiO_3 .

Caracterización óptica de láminas delgadas de ZnO y de ZnO con titanio incorporado

Se ha llevado a cabo una caracterización óptica de los recubrimientos en película delgada de ZnO y de ZnO con Ti incorporado con el fin de establecer correlaciones entre la composición y la estructura a corto alcance de las películas con sus propiedades ópticas.

En láminas delgadas de ZnO tanto con composición estequiométrica como con exceso de oxígeno en su estructura presentan una elevada transmitancia óptica en el rango VIS-IR, con una energía de banda prohibida próxima al valor de referencia para un cristal puro de ZnO. Las medidas de fotoluminiscencia confirman la relación existente entre los defectos de la red producidos por oxígeno intersticial y la calidad cristalina de las muestras obteniéndose elevadas efectividades de emisión PL en las películas de ZnO estequiométrico.

Las películas de ZnO con diferente concentración de Ti incorporado presentan una respuesta óptica íntimamente ligada con la concentración de Ti incorporado y, en consecuencia, con la estructura a corto alcance de los recubrimientos. La energía de banda prohibida aumenta progresivamente con el aumento de la concentración de titanio incorporado debido a la disminución de la estructura tipo wurzita del ZnO y la progresiva formación del compuesto ZnTiO_3 amorfo. En cuanto a la fotoluminiscencia de las muestras, se ha encontrado que la mayor eficiencia de emisión excitónica en la región de UV es encontrada para la película de ZnO crecida con la mínima incorporación de Ti ($< 0.9\%$ at.) produciendo un aumento del 50% de la intensidad de emisión PL con respecto a la de una película de ZnO sin dopar. Además, las medidas de resistividad eléctrica indicaron que el mínimo valor obtenido ($4.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) también correspondió a la muestra de ZnO con el mínimo nivel de dopaje ($< 0.9\%$ at.). En este sentido, esta muestra ha presentado unas propiedades de gran interés desde el punto de vista de su

aplicación como recubrimientos conductores transparentes obteniéndose la mínima resistividad dentro del estudio realizado, manteniendo una elevada transparencia, una excelente calidad cristalina y eficiencia de fotoluminiscencia.

En general los resultados obtenidos indican que mediante el control de las condiciones de crecimiento se pueden fabricar recubrimientos de ZnO y de ZnO con Ti incorporado con una estructura predeterminada que permite ajustar a medida sus propiedades ópticas, esto es, su transmitancia y emisión en el visible así como sus propiedades eléctricas de acuerdo a las necesidades requeridas.

Crecimiento de ZnO nanoestructurado sobre películas de alúmina nanoporosa

La iniciativa propuesta para el crecimiento de ZnO nanoestructurado mediante *sputtering* magnetrón reactivo y la utilización de sustratos patrón de alúmina nanoporosa, NAAF, se llevó a cabo satisfactoriamente.

Las condiciones de crecimiento óptimas para su obtención se fijaron en 50 W potencia suministrada al cátodo de Zn, 50 % de presión parcial de oxígeno y 20 cm de distancia entre blanco y sustrato. El ZnO crece reproduciendo exactamente la estructura de poros del sustrato y formando una réplica de la estructura hexagonal de la NAAF obteniéndose así una película nanoestructurada de ZnO como mostraron imágenes de SEM y AFM. Los análisis de DRX indicaron que el ZnO mantiene una estructura tipo wurtzita orientada en la dirección (002) cuando es crecido sobre este tipo de sustratos.

Se fijó en 30 nm el espesor óptimo para la nanoestructuración ya que es el espesor para el que se obtuvieron recubrimientos nanoestructurados de ZnO en toda la serie de NAAF estudiados generándose en todos los casos una intercara abrupta Zn/NAAF como mostraron los resultados de RBS. El análisis de las imágenes SEM indicó que es posible modular el tamaño de poro del ZnO nanoestructurado a través de la NAAF sobre la que se deposita, desde 10.5 nm si se usa la NAAF con el poro más pequeño hasta 65 nm en el caso de utilizar aquella con el poro más grande.

La caracterización óptica concluyó que los sistemas ZnO/NAAF presentan valores de transmitancias muy elevados superiores al 85 % en todos los casos. El coeficiente de absorción y la energía de banda prohibida de estas películas nanoestructuradas pueden modificarse mediante el aumento del espesor de la capa de ZnO desde un comportamiento propio de la alúmina nanoporosa hasta el correspondiente a una lámina

delgada de ZnO a medida que el aumento del espesor de ZnO obstruye los poros de la estructura. Las películas nanoestructuradas de ZnO de espesores reducidos (30 nm) presentan emisión excitónica en la región UV estando su posición dominada por los parámetros de red de la película nanoestructurada.

Los resultados obtenidos proporcionan una nueva ruta para nanoestructuración del ZnO basada en la combinación de dos técnicas de crecimiento de materiales, *sputtering* y oxidación anódica, resultando muy interesante tanto por su bajo coste como por sus razonables tiempos de procesamiento.

Finalmente, en este último capítulo experimental se presentó un breve resumen de las propiedades ópticas de los recubrimientos basados en ZnO que se han estudiado a lo largo de este trabajo: películas delgadas de ZnO, películas delgadas de ZnO con Ti incorporado y películas de ZnO nanoestructurado. La capacidad de modular la respuesta óptica de los recubrimientos tanto con el dopaje del ZnO con Ti como mediante su nanoestructuración abre una vía prometedora para la obtención de resultados ópticos de gran interés mediante la combinación de los dos procedimientos de modificación (dopaje y nanoestructuración) propuestos en esta tesis.

